PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ROCZNIK XX GRUDZIEŃ 1936 12

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Badania termochemiczne nad korozją metali
I. Wstępne pomiary metodyczne*)

Etudes thermochimiques sur la corrosion des métaux.
I. Application de la méthode microcalorimétrique

A. DORABIALSKA i E. TURSKA

Zakład Chemii Fizycznej Politechniki Lwowskiej

Nadeszło 30 maja 1936

Względy natury teoretyczno-naukowej, jak i czysto praktyczne, sprawiły, że badania nad korozją stanowią jeden z najbogatszych w prace działów chemii fizycznej. Początki systematycznych badań w tej dziedzinie znajdujemy już u Lavoisiera. Późniejsze lata do chwili obecnej przynoszą setki prac, ujmujących zagadnienie korozji z punktu widzenia kinetyki chemicznej, elektrochemii, lub poprostu praktyki fabrycznej. W Polsce badania nad rozpuszczaniem się metali i procesami pokrewnymi prowadzą profesorowie: E. Bekier[1]), M. Centnerszwer[2]), J. Czochralski[3]), A. Gałecki[4]), M. Hłasko[5]), K. Jabłczyński[6]), T. Kuczyński[7]), A. Skąpski[8]) oraz ich uczniowie. Nie można też pominąć milczeniem faktu, że pierwsze matematyczne ujęcie kinetyki reakcji na granicy faz stałej i ciekłej zawdzięczamy uczonemu polskiemu, prof. J. J. Boguskiemu[9]). Zagranicą wreszcie badaniami w tej dziedzinie zajmują się liczne pracownie i instytuty specjalne.

Pomimo tego wyjątkowego zainteresowania korozja dotąd nie przestaje być kopalnią nierozwiązanych zagadnień. Przyczyny tu upatrywać można przedewszystkiem w poważnych trudnościach metod pracy. Zarówno bowiem metoda wagowa, jak elektrochemiczna, jak wreszcie oznaczanie ilości produktów reakcji (np. wodoru) prowadzą do poznania fragmentów procesu, a nie dają ilościowego obrazu energetycznego całości reakcji.

Szybki rozwój mikrokalorymetrii i łatwość dostosowywania jej metod do wymaganych celów nasunęły nam przypuszczenie, że zjawisko korozji może być łatwe do badania na drodze termochemicznej. Mamy tu bowiem do czynienia z reakcją rozciągniętą w czasie o efekcie cieplnym tego rzędu, który jest niedostępny dla zwykłych pomiarów termochemicznych, natomiast nadaje się zupełnie do badań mikrokalorymetrycznych. Systematyczne próby badań termochemicznych nad korozją nie były dotąd robione, tem bardziej wydają się zatem celowe. W pracy niniejszej zastosowałyśmy więc do pomiaru ciepła korozji metalu w kwasie mikrokalorymetr adiabatyczny konstrukcji prof. W. Świętosławskiego i A. Dorabialskiej[10]). Jako objekt doświadczeń wstępnych wybrane zostało żelazo i kwas siarkowy.

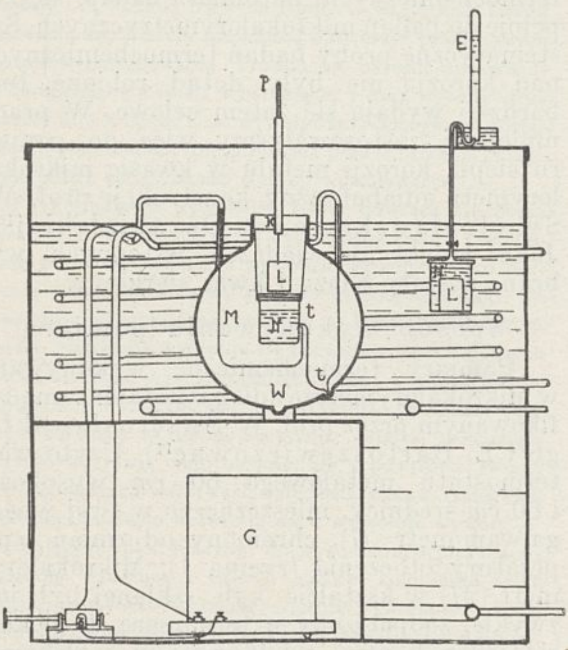
Sposób wykonywania pomiaru.

Pomiary termochemiczne wykonywano w mikrokalorymetrze adiabatycznym, zmodyfikowanym przez prof. W. Świętosławskiego i E. Bartoszewiczównę[11]). Użyto więc termostatu metalowego 60 *cm* wysokości i 60 *cm* średnicy, mieszczącego w swej wnęce galwanometr (*G*), chroniony od zmian temperatury otoczenia (rycina 1). Mikrokalorymetr (*M*) w kształcie kuli szklanej był, jak zwykle, zaopatrzony w termoparę (*t*, *t*), której jeden koniec, wlutowany w zagłębienie zalane stopem Wooda, posiadał temperaturę wody w termostacie. Drugi koniec termopary przymocowany był do naczyńka szklanego (*N*), stanowiącego kalorymetr właściwy. Naczyńko to miało kształt płaskiego prostopadłościanu (3,5 *cm* × 0,9 *cm* × 4,8 *cm*), przykryte doszlifowaną pokrywką z wąskim otworem, dostosowanym do wymiaru korodowanych płytek metalu. Zawieszone na nitkach jedwabnych, naczyńko mieściło w sobie kwas siarkowy. Przed rozpoczęciem pomiaru płytka metalowa (*L*) wisiała ponad naczyńkiem z kwasem, przymocowana na włosiu końskim do pręcika (*P*). Dolny brzeg płytki zamykał szczelinę naczyńka tak, aby zapomocą pręcika wysuniętego nazewnątrz przez

*) Praca ta ukaże się równocześnie w Journal de Chimie Physique.

korek (K), można było w dowolnej chwili metal zanurzyć w odczynniku.

Sprawność działania aparatury badano przed pomiarem właściwym, drogą stwierdzenia, że układ nie jest źródłem żadnych efektów cieplnych aż do chwili zanurzenia płytki w kwasie. Poboczne efekty cieplne mogły być wywołane w pierwszym rzędzie parowaniem cieczy z niedość szczelnie zamkniętego naczyńka. Aby temu zapobiec w dolnej części kuli szklanej zrobiono wgłębienie (W), do którego przed doświadczeniem nalewano 2—5 cm^3 kwasu, używanego w reakcji. W tych warunkach w zamkniętej kuli kalorymetrycznej zachowana była prężność pary nasyconej kwasu. Niezależnie od tego należało jednak zwracać uwagę na możliwość destylacji cieczy na chłodniejsze części układu, czemu łatwo zapobiec, unikając szybkich zmian temperatury.



Rycina 1

Z chwilą zanurzenia płytki do kwasu rozpoczynał się pomiar właściwy, który prowadziłyśmy adiabatycznie, ogrzewając wodę w termostacie tak, aby galwanometr wskazywał równość temperatur kalorymetru i płaszcza, sprawdzaną w odstępach pięciominutowych. Długość trwania pomiaru była różna, zależnie od tego, czy należało doczekać końca reakcji, czy też wystarczało nam kilka pierwszych godzin procesu. W rezultacie pomiary trwały od 25 do 335 godzin. Doświadczenia można było wykonywać w sposób ciągły, to jest zachowując adiabatyczność przez cały czas trwania reakcji, lub też w sposób przerywany. W przypadku pomiaru ciągłego czynnikiem komplikującym doświadczenie, jest stały wzrost temperatury układu. Na przykład w reakcji rozpuszczania żelaza w 5% H_2SO_4 w czasie powyżej 50 *godz* temperatura układu wzrosła o 6,3°. To też normalnie pracujemy w sposób przerywany, utrzymując stałość temperatury w granicach 1°. Osiągamy to drogą przerywania pomiaru co kilka godzin i oziębiania układu. Wyniki liczbowe pomiarów ciągłych winny być, rzecz jasna, nieco wyższe w porównaniu z przerywanymi.

Drugim czynnikiem, mogącym powodować rozbieżność wyników doświadczalnych jest sprawa sposobu zanurzenia płytki w cieczy korodującej. Jeśli płytka metalu jest całkowicie zanurzona w kwasie, wówczas pasywacja, bez mieszania cieczy następuje po kilku dniach, w czasie, zależnym od stężenia odczynnika. Jeśli zaś płytka częściowo wystaje ponad ciecz, wówczas korozja na granicy styku cieczy z powietrzem jest tak wybitna, że efekt cieplny utrzymuje się tygodniami. Wstępne nasze doświadczenia metodyczne ograniczamy do pomiarów ciepła rozpuszczania metalu całkowicie zanurzonego w kwasie. W pracy niniejszej posługujemy się płytkami żelaznymi z blachy „walcówki"[1]) o rozmiarach 3×4 *cm*, lub 1,5×2 *cm*. Płytki były czyszczone szmerglem Nr. „0000" i obmywane eterem. Do pomiaru brano około 7,5 cm^3 H_2SO_4, wartość cieplna układu kalorymetrycznego wynosiła od 12 do 13 *kal* na stopień.

Równolegle do pomiaru mikrokalorymetrycznego można śledzić bieg reakcji rozpuszczania Fe w H_2SO_4, oznaczając objętość wydzielanego wodoru. Jako dodatkowe urządzenie wprowadzamy w tym celu drugie naczyńko (N'), możliwie identyczne z kalorymetrycznym, zanurzone w wodzie termostatowej obok kuli szklanej i połączone z eudiometrem (E). Z chwilą rozpoczęcia pomiaru kalorymetrycznego równocześnie zanurzamy drugą płytkę żelazną (L') do kwasu w tym pomocniczym naczyniu i śledzimy bieg wytwarzania się wodoru. Doświadczenie, wykonane z 2,5% H_2SO_4 w 17÷18°, wykazało, że kształt krzywej, wyrażającej przyrost objętości wytworzonego wodoru w czasie, naogół nie odbiega od kształtu krzywej efektu cieplnego (rycina 2, krzywa V' dla wodoru obok krzywej V ciepła reakcji), pomimo to, że warunki reakcji nie są identyczne.

Wyniki liczbowe doświadczeń.

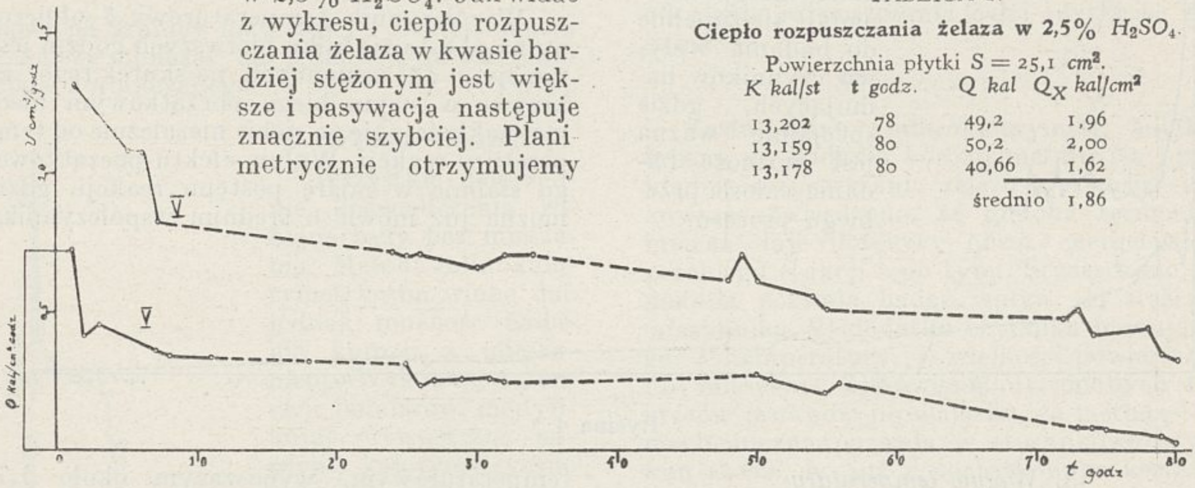
1. *Wpływ stężenia kwasu.*

Współpracownik p. B. Brodowski.

Wykonano pomiary mikrokalorymetryczne ciepła rozpuszczania żelaza w 5% i 2,5%

[1]) Skład chemiczny badanego materjału był następujący: Fe — 98,61%, Mn — 0,48%, C — 0,8%, Si — 0,01%, S — 0,06%, P — 0,04%.

H_2SO_4. Wyniki liczbowe pięciu serii doświadczeń zestawione są w postaci wykresu (rycina 3), gdzie na osi odciętych odkładamy czas trwania reakcji w godzinach, a na osi rzędnych efekt cieplny w kaloriach na godzinę i cm^2 powierzchni korodowanego żelaza. Krzywe I i II odpowiadają rozpuszczaniu żelaza w 5% H_2SO_4, krzywe III, IV i V — w 2,5% H_2SO_4. Jak widać z wykresu, ciepło rozpuszczania żelaza w kwasie bardziej stężonym jest większe i pasywacja następuje znacznie szybciej. Planimetrycznie otrzymujemy



Rycina 2.

wyniki sumaryczne, zestawione w tablicach 1 i 2, gdzie K oznacza wartość cieplną kalorymetru, t—czas trwania pomiaru w godzinach, Q — całkowite ciepło reakcji, Q_X efekt cieplny, wyrażony w *kal/cm²* powierzchni płytki.

Kształt krzywych rozpuszczania jest w obu roztworach analogiczny. Obserwujemy spadek efektu cieplnego w ciągu pierwszych godzin, po czym następuje powolniejsza stopniowa pasywacja. Krzywe nie przebiegają regularnie, lecz posiadają liczne załamania, wskazujące na zjawisko pulsacji, znane już i zrozumiałe w reakcji powierzchniowej i związanej z wydzielaniem się produktu gazowego.

TABLICA 1.

Ciepło rozpuszczania żelaza w 5% H_2SO_4.

Powierzchnia płytki $S = 25,1$ cm^2.

K kal/st	*t godz*	*Q kal*	Q_X *kal/cm²*
13,136	52	101,9	4,06
13,106	58	121,2	4,86
			średnia 4,46

TABLICA 2.

Ciepło rozpuszczania żelaza w 2,5% H_2SO_4.

Powierzchnia płytki $S = 25,1$ cm^2.

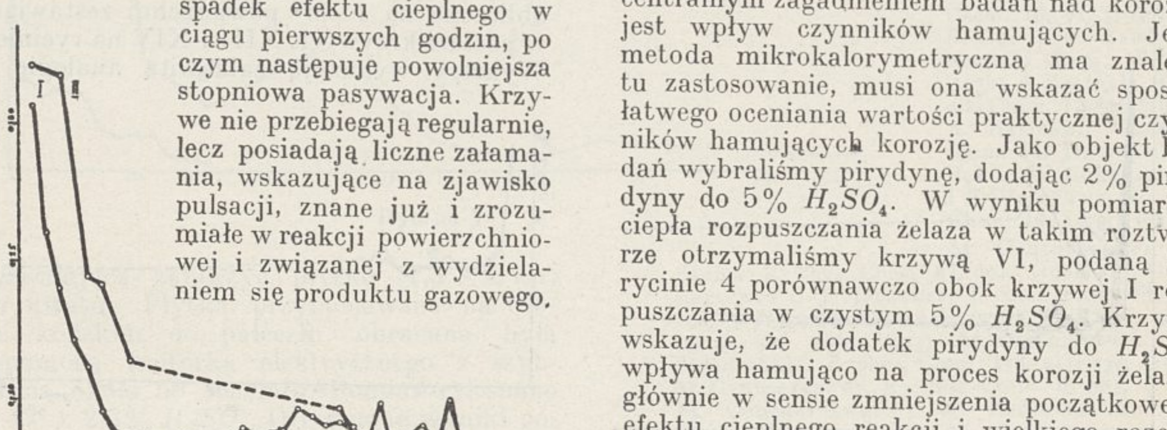
K kal/st	*t godz.*	*Q kal*	Q_X *kal/cm²*
13,202	78	49,2	1,96
13,159	80	50,2	2,00
13,178	80	40,66	1,62
			średnio 1,86

Za moment całkowitej pasywacji przyjmujemy chwilę, w której efekt cieplny rozpuszczania spada poniżej 0,002 *kal/godz · cm²*.

2. *Wpływ czynnika hamującego.*

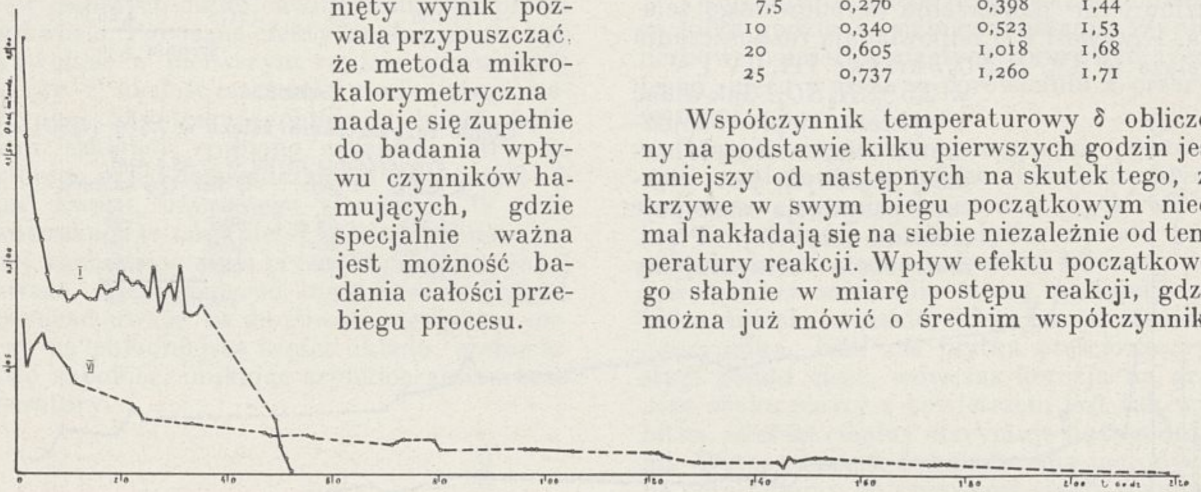
Współpracownik p. B. Brodowski.

Z punktu widzenia praktycznego nieomal centralnym zagadnieniem badań nad korozją jest wpływ czynników hamujących. Jeśli metoda mikrokalorymetryczną ma znaleźć tu zastosowanie, musi ona wskazać sposób łatwego oceniania wartości praktycznej czynników hamujących korozję. Jako objekt badań wybraliśmy pirydynę, dodając 2% pirydyny do 5% H_2SO_4. W wyniku pomiarów ciepła rozpuszczania żelaza w takim roztworze otrzymaliśmy krzywą VI, podaną na rycinie 4 porównawczo obok krzywej I rozpuszczania w czystym 5% H_2SO_4. Krzywa wskazuje, że dodatek pirydyny do H_2SO_4 wpływa hamująco na proces korozji żelaza, głównie w sensie zmniejszenia początkowego efektu cieplnego reakcji i wielkiego rozciągnięcia go w czasie. Sumaryczny efekt ciepła



Rycina 3.

rozpuszczania żelaza w 5% H_2SO_4 + 2% pirydyny wyniósł 2,94 *kal/cm²* (w 5% H_2SO_4 bez czynnika hamującego Q_X=4,46 *kal/cm²*), gdy czas trwania reakcji przedłużył się poza 218 godzin. Osiągnięty wynik pozwala przypuszczać, że metoda mikrokalorymetryczna nadaje się zupełnie do badania wpływu czynników hamujących, gdzie specjalnie ważna jest możność badania całości przebiegu procesu.



Rycina 4.

TABLICA 3.

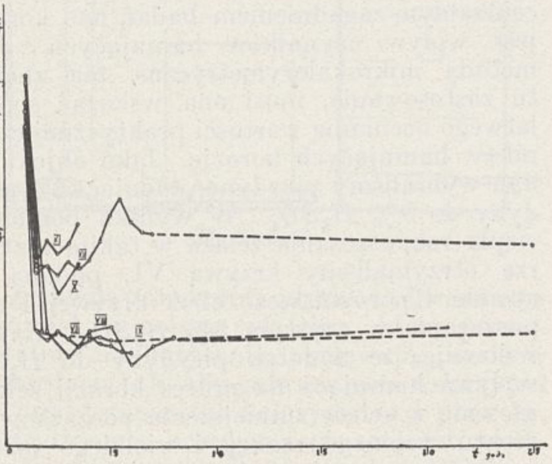
Ciepło rozpuszczania żelaza w 2,5% H_2SO_4 w 14,5° i 24,5°.

godz.	$Q_{14,5}$ *kal/cm²*	$Q_{24,5}$ *kal/cm²*	δ
5	0,218	0,264	1,21
7,5	0,276	0,398	1,44
10	0,340	0,523	1,53
20	0,605	1,018	1,68
25	0,737	1,260	1,71

Współczynnik temperaturowy δ obliczony na podstawie kilku pierwszych godzin jest mniejszy od następnych na skutek tego, że krzywe w swym biegu początkowym nieomal nakładają się na siebie niezależnie od temperatury reakcji. Wpływ efektu początkowego słabnie w miarę postępu reakcji, gdzie można już mówić o średnim współczynniku temperaturowym, wynoszącym około 1,7. Liczba ta nie odbiega w zasadzie od tych wskazań i oznaczeń, jakie spotykamy w literaturze.

3. *Wpływ temperatury.*

W celu sprawdzenia, czy metoda nasza nadaje się do wyznaczania współczynnika temperaturowego reakcji wykonano doświadczenia w temperaturach: 14÷15° oraz 24÷25°. Jakkolwiek praca z mikrokalorymetrem adiabatycznym jest najłatwiejsza w temperaturze pokojowej, nie napotkałyśmy tu na żadne trudności eksperymentalne. Wyniki

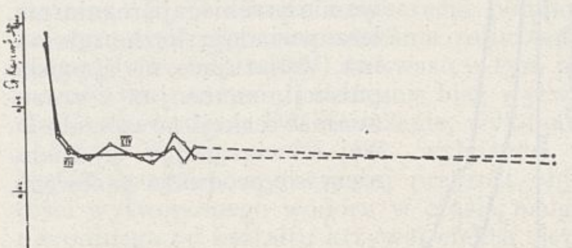


Rycina 5.

liczbowe ciepła rozpuszczania żelaza w 2,5% H_2SO_4 podajemy na rycinie 5, gdzie krzywe VII, VIII i IX odpowiadają reakcji w 14÷15°, a krzywe X, XI i XII w 24÷25°. Jeśli obliczyć współczynnik temperaturowy dla pięciu punktów reakcji, planimetrując krzywe po 5; 7,5; 10; 20 i 25 godzinach, otrzymamy liczby, podane w tablicy 3.

4. *Wpływ wielkości powierzchni.*

Wykonano w temperaturze 14,5° dwie serje oznaczeń ciepła rozpuszczania żelaza w 2,5% H_2SO_4 z płytką dwukrotnie mniejszą (S=10,9 *cm²*) od poprzedniej. Wyniki, obliczone na 1 *cm²* powierzchni zestawiamy w postaci krzywych XIII i XIV na rycinie 6. Wykresy wykazują całkowitą analogię do



Rycina 6.

krzywych VII, VIII i IX (rycina 5), ujmujących wyniki reakcji, wykonanej w tych samych warunkach, z płytką o większej powierzchni. Planimetrując krzywe XIII i XIV, otrzymujemy daleko idącą zgodność wyników ciepła reakcji, obliczonego na 1 *cm²* powierzchni, co ilustruje tablica 4.

Doświadczenia te potwierdzają słuszność przypuszczenia, że ciepło reakcji, przebiega-

TABLICA 4.

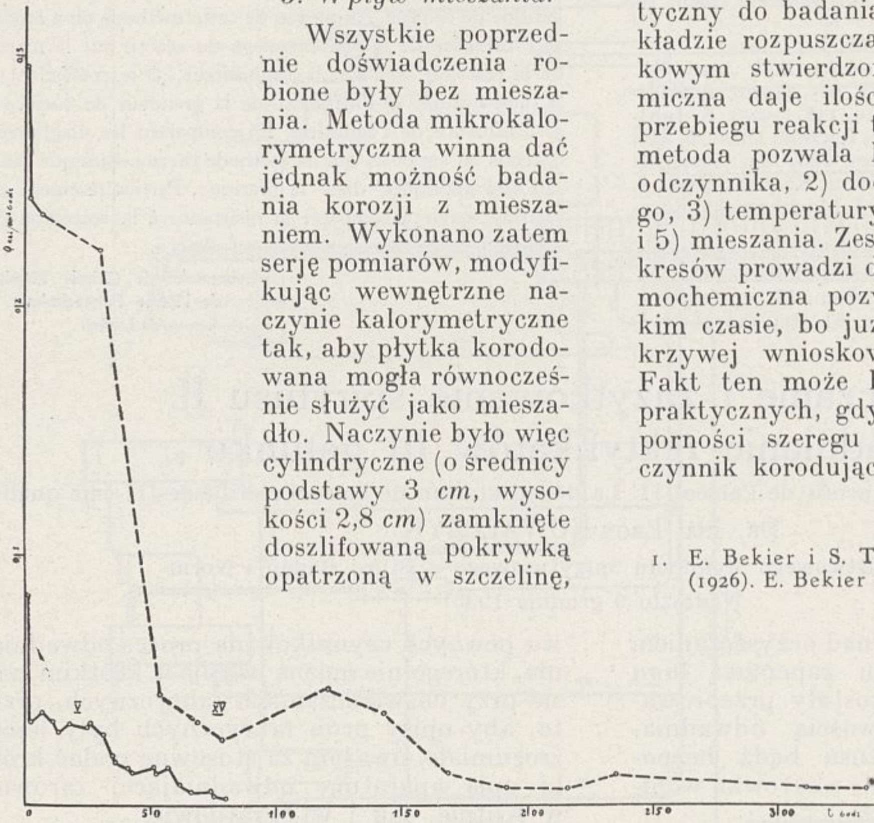
Ciepło rozpuszczania żelaza w 2,5% H_2SO_4 w 14,5°, obliczone po 25 *godz* na 1 *cm*² płytki.

S	K *kal/st*	Q *kal*	Q_X *kal/cm*²
10,9	12,030	8,06	0,739
10,9	12,032	8,01	0,735
20,6	12,986	15,18	0,737
		średnio	0,737

jącej na granicy fazy stałej i ciekłej, można i należy obliczać na jednostkę powierzchni ciała korodowanego.

5. *Wpływ mieszania.*

Wszystkie poprzednie doświadczenia robione były bez mieszania. Metoda mikrokalorymetryczna winna dać jednak możność badania korozji z mieszaniem. Wykonano zatem serję pomiarów, modyfikując wewnętrzne naczynie kalorymetryczne tak, aby płytka korodowana mogła równocześnie służyć jako mieszadło. Naczynie było więc cylindryczne (o średnicy podstawy 3 *cm*, wysokości 2,8 *cm*) zamknięte doszlifowaną pokrywką opatrzoną w szczelinę,



Rycina 7.

pozwalającą zanurzyć płytkę (1,5 × 2 *cm*) do kwasu. Płytka, przymocowana na włosiu końskim do pałeczki, obracana była zapomocą motorka elektrycznego z szybkością około 50 *obr./min.* Pomiar wykonano w 17° z 2,5% H_2SO_4. Otrzymane wyniki podajemy na rycinie 7 w formie krzywej XV obok krzywej V, wykreślonej w tej samej skali dla reakcji bez mieszania. Porównanie krzywych wskazuje, że przebieg procesu korozji z mieszaniem stanowi jakby wyolbrzymienie procesu bez mieszania. Efekt cieplny jest nieporównanie większy, przytem metal zbliża się do stanu pasywacji zaledwie po dwóch tygodniach reakcji. Rzecz jasna, że pomiar ciepła procesu, przebiegającego z mieszaniem, zmusza do wprowadzenia poprawki na efekt cieplny mechanicznego mieszania. Poprawkę tę wprowadzamy na drodze pomocniczego pomiaru mikrokalorymetrycznego, wykonanego w tym samym układzie, jedynie z zamianą płytki żelaznej na szklaną. Wartość liczbowa poprawki na ciepło mieszania wynosiła w naszych doświadczeniach 0,379 *kal/godz.* Poprawkę tę uwzględniamy dla każdego punktu krzywej, odejmując ją od ciepła rozpuszczania całej płytki na godzinę.

Streszczenie.

Zastosowano mikrokalorymetr adiabatyczny do badania korozji metali. Na przykładzie rozpuszczania żelaza w kwasie siarkowym stwierdzono, że metoda termochemiczna daje ilościowy obraz energetyczny przebiegu reakcji tego typu. Stwierdzono, że metoda pozwala badać wpływ: 1) stężenia odczynnika, 2) dodatku czynnika hamującego, 3) temperatury, 4) wielkości powierzchni i 5) mieszania. Zestawienie otrzymanych wykresów prowadzi do wniosku, że metoda termochemiczna pozwala w stosunkowo szybkim czasie, bo już z początkowego kształtu krzywej wnioskować o przebiegu korozji. Fakt ten może być wyzyskany do celów praktycznych, gdy chodzi o porównanie odporności szeregu materjałów na określony czynnik korodujący.

Przypisy.

1. E. Bekier i S. Trzeciak, Roczniki Chem. **6,** 483, (1926). E. Bekier i K. Rodziewicz, Roczniki Chem. **6,** 869, (1926). E. Bekier i A. Basiński, Roczniki Chem. **10,** 71, (1930). E. Bekier i B. Zabłocki, Roczniki Chem. **10,** 314, (1930). A. Basiński. Roczniki Chem. **12,** 536, (1932). A. Basiński, Roczniki Chem. **14,** 31, (1934). E. Bekier, W. Łukaszewicz i F. Wejcówna, Roczniki Chem. **14,** 1479, (1934).

2. M. Centnerszwer i I. Sachs, Z. Phys. Chem. **87,** 692, (1914). M. Centnerszwer i J. Drucker, J. chim. phys. **13,** 162, 196, (1915). M. Centnerszwer, Rec. trav. chim. (4) **3,** 579, 1065, (1923). M. Centnerszwer i M. Straumanis, Z. phys. Chem. **118,** 415, 438, (1925). M. Centnerszwer, Roczniki Chem. **6,** 383, (1926). M. Centnerszwer i W. Zabłocki, Z. phys. Chem. **122,** 455, (1926). M. Centnerszwer i M. Straumanis, Z. phys. Chem. **128,** 369, (1927). W. Heller, Roczniki Chem. **8,** 445, (1928). M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. A **137,** 352, (1928). M. Centnerszwer i W. Wittandt, Z. Elektrochem. **35,** 695, (1929). M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. *A.* **141,** 167, 297, 307, (1929). W. Heller, Z. phys. Chem. A. **142,** 431, (1929). M. Straumanis, Z. phys. Chem. A. **148,** 112, (1930). M. Centnerszwer i I. Eicher, Z. Elektrochem. **37,** 598, (1931). W. Heller, Roczniki Chem. **12,** 431, (1932). Journ. Chim. Phys. **29,** 488, (1932). M. Centnerszwer i W. Heller, Z. phys. Chem. A **161,** 113, (1932). M. Centnerszwer i M. Straumanis, Z. phys. Chem. A. **162,** 94, (1932). M.

Centnerszwer, Z. phys. Chem. A. **167**, 421, (1933). M. Centnerszwer i E. Alabastrówna, Przemysł chem. **17**, 129, (1933), M. Centnerszwer i W. Heller, Przemysł chem. **17**, 130, (1933). M. Centnerszwer i St. Krogulski, Przemysł chem. **17**, 130, (1933). J. Szper, Przemysł chem. **17**, 166, (1933). M. Straumanis, Korrosion und Metallschutz **9**, 1, 29, (1933).
3. J. Czochralski, Z. Metallk. **2**, 46, (1926). J. Czochralski i E. Schmid, Z. Metallk. **20**, 1, (1928). J. Czochralski i J. Milej, Wiad. Instytutu Metalurgji i Metaloznawstwa **2**, 10, (1935). J Czochralski, Pat. Pol. 16254, Pat. Ros. 31845.
4. A. Gałecki i T. Orłowski, Roczniki chem. **5**, 459, (1925). A. Gałecki i W. Kuczyński, Roczniki chem. **5**, 536, (1925). A. Gałecki, Roczniki chem. **6**, 145, (1926). W. Kuczyński, Roczniki chem. **7**, 397, (1927). A. Gałecki i J. Tomaszewski, Roczniki chem. **10**, 437, 601, (1930).
5. M. Hłasko, J. Chim. Phys. **26**, 125, (1929).
6. K. Jabłczyński i St. Jabłoński, Bull. Acad. Pol. **1910**, 287. Z. phys. Chem. **75**, 503, (1910). A Kleinówna, Roczniki Chem. **5**, 110, 138, (1925). K. Jabłczyński i E. Hermanowicz, Roczniki chem. **6**, 466, (1926). Z. anorg. allgem. Chem. **180**, 183, (1929). K. Jabłczyński i H. Wajchselfisz, Roczniki chem. **9**, 340, (1929). K. Jabłczyński i J. Maczkowska, Roczniki chem. **11**, 139, (1931).
7. T. Kuczyński i M. Śmiałowski, Przemysł chem. **15**, 52, (1931). A. Kusik, Przemysł chem. **17**, 149, (1933). J. Hommé, Przemysł chem. **18**, 39, (1934).
8. A. Skąpski, Z. Elektrochem. **41**, 843, (1935).
9. J. J. Boguski, Kosmos **1**, 528 i 575, (1876), Roczniki chem. **6**, 291, (1926). Ber. **9**, 1646, (1876). J. J. Boguski i M. Kajander, Ber. **10**, 34, (1877).
10. W. Świętosławski i A. Dorabialska, Roczniki Chem. **7**, 559, (1927). Compt. rend. **185**, 763, (1927).
11. W. Świętosławski i E. Bartoszewiczówna, Roczniki chem. **11**, 78, (1931).

RÉSUMÉ:

On a appliqué le microcalorimètre adiabatique, construit par M. W. Świętosławski et M-elle A. Dorabialska aux mesures du débit de chaleur de la corrosion des métaux. En étudiant la réaction de dissolution de fer dans l'acide sulfurique on a constaté, que la méthode microcalorimétrique indique quantitativement l'allure de procès energetique de ce type. Au moyen de cette méthode on a étudié: 1) l'influence de la concentration du réactif sur la marche de la réaction, 2) l'action d'inhibiteur, 3) le coéfficient de la température, 4) l'influence de la grandeur de surface et 5) l'influence de l'agitation. En comparant les diagrammes obtenus on suppose, que la méthode thermochimique pourrait être appliquée dans la pratique. Particulièrement elle pourrait servir à comparer la résistance à la corrosion des échantillons de divers métaux ou aliages.

Laboratoire de Chimie Physique
de l'Ecole Polytéchnique
de Lwów.

Oczyszczanie i zużytkowanie spirytusu II. Odwadnianie rektyfikatów III gatunku

Sur l'épuration et la mise à profit de l'alcool. II. La déhydratation de l'alcool rectifié de III-ème qualité

Dr. Inż. Leon KOWALCZYK

Dyrekcja Państwowego Monopolu Spirytusowego — Biuro Badań i Norm

Nadeszło 9 grudnia 1935

Równolegle z próbami nad oczyszczaniem rektyfikatów III gatunku zapomocą ługu sodowego i rektyfikacji zostały przeprowadzone próby nad możliwością odwadniania tego gatunku spirytusu bądź bezpośrednio, bądź w mieszaninie z surówką w odpowiednim stosunku.

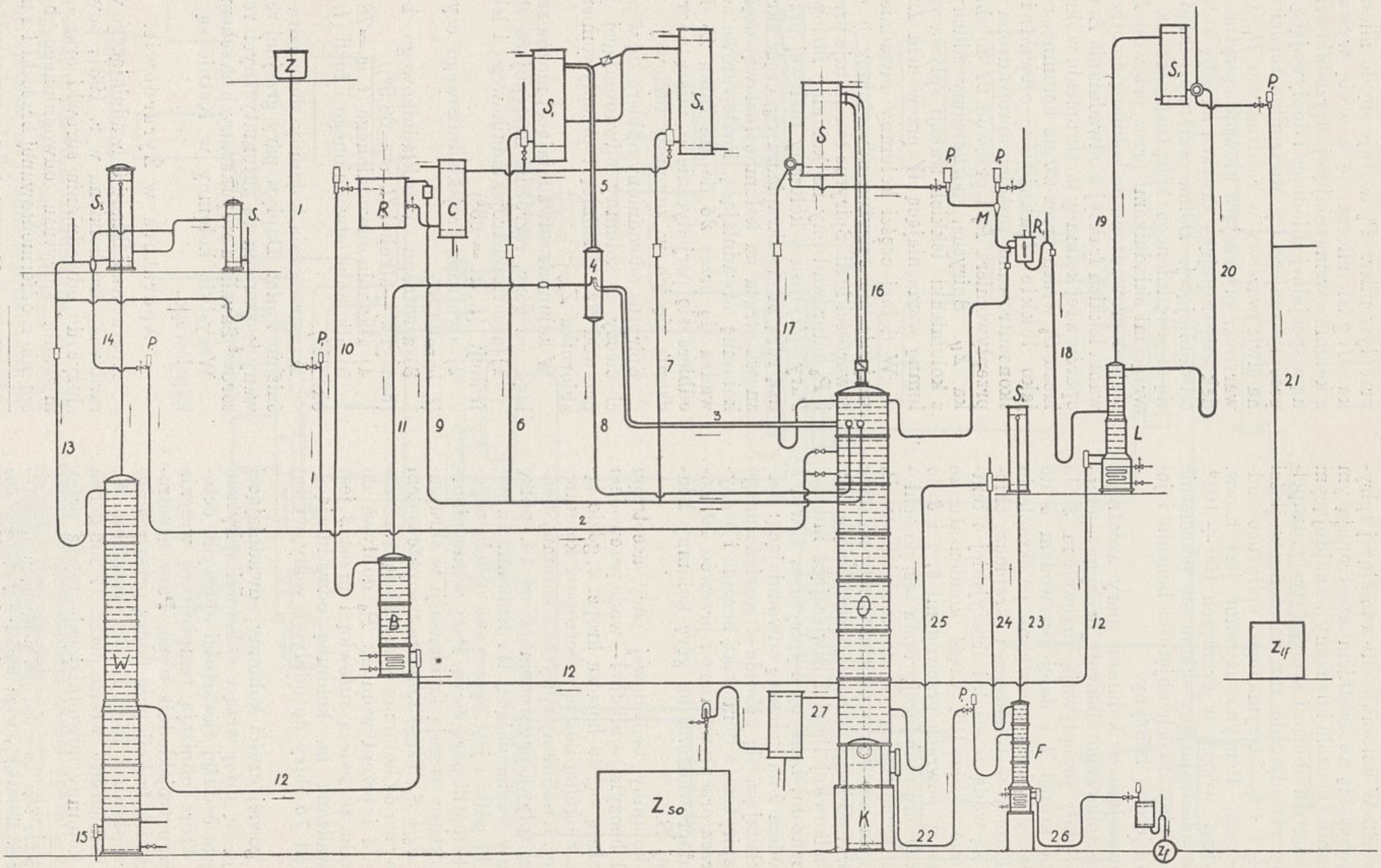
Odwadnianie surówek ziemniaczanej i melasowej, a więc spirytusu stosunkowo mało zanieczyszczonego[1]) zostało opanowane całkowicie i pod względem teoretycznym i technicznym, natomiast odwadnianie rektyfikatów III gat. o znacznej zawartości ubocznych produktów fermentacji powoduje zaburzenia w samym procesie odwadniania, lub też otrzymany jako produkt spirytus odwodniony nie odpowiada stawianym warunkom. Ponieważ próby odwadniania III gat. z natury rzeczy musiały być przeprowadzone na aparaturze fabrycznej, a badania laboratoryjne miały na celu jedynie wyjaśnienie wpływu pewnych czynników na proces odwadniania, którego nie można ustalić w krótkim czasie przy doświadczeniach fabrycznych, przeto, aby opisy prób fabrycznych były lepiej zrozumiałe, uważam za stosowne podać krótki opis aparatury odwadniającej zarówno w Kutnie, jak i w Żyrardowie.

Obydwa zakłady do odwadniania spirytusu, istniejące w Polsce, pracują na zasadzie patentów Sociétè Anonyme des Destilleries des Deux-Sèvres (Melle, Francja), od którego P. M. S. zakupił licencję na Polskę.

Aparatura w Kutnie.

Zakład kutnowski został uruchomiony w 1927 r. Aparatura, stosowana przez Zakłady Chemiczne „Kutno", przedstawiona jest schematycznie na rycinie 1. Podstawową część aparatury stanowi 48-półkowa kolumna odwadniająca *O*. U dołu kolumna połączona jest z elementem grzejnym *K*, ogrzewanym parą wodną. Spirytus, przeznaczony do odwadniania spływa ze zbiornika *Z* przewodami *1* i *2* na 43-ą półkę kolumny. Szybkość dopływu spirytusu jest regulowana zapomocą zaworu i odpowiedniego przepływo-

[1]) Według obecnych wymagań P. M. S. zawartość aldehydów w surówce ziemniaczanej (t. zw. surówce I) nie może przekraczać 0,1 *g/l* alk. abs., zaś w najgorszej melasowej (surówka III) — 0,5 *g/l* alk. abs. Zawartość fuzli w obydwu wypadkach nie może być większa od 6,4 *g/l* alk. abs., t. j. 0,8% wag.



Rycina 1. Schemet aparatury odwadniającej w Kutnie

mierza P_1. W kolumnie odwadniającej spirytus miesza się ze środkiem azeotropującym (mieszanina benzolu i benzyny), znajdującym się w ciągłym obiegu i którego straty uzupełnia się periodycznie raz na dobę w ilości 0,05 ÷ 0,1% otrzymanego spirytusu odwodnionego. Benzyna używana jest t. zw. frakcyjna, wrząca w granicach 100 ÷ 101°. Środek azeotropujący składa się przeciętnie z mieszaniny dwóch objętości benzolu i jednej objętości benzyny.

Powstające w kolumnie pary azeotropu trójskładnikowego: benzol (benzyna)—alkohol—woda[2]) przepływają przewodem *3* do łapacza kropel *4* i dalej przewodem *5* do skraplaczy S_1 i S_2, a następnie po skropleniu do chłodnicy *C*. Chłodnica i skraplacze chłodzone są wodą ze studni artezyjskiej o temperaturze około 10°. Część kondensatu ze skraplaczy powraca przewodami *6*, *7* i *8* do kolumny odwadniającej; reszta zaś, po ochłodzeniu w chłodnicy *C*, do rozdzielacza *R*, w którym następuje podział cieczy na dwie warstwy. Górna warstwa, stanowiąca ok. 80% całkowitej ilości i zawierająca mieszaninę benzolu, benzyny i spirytusu, zawraca przewodem *9* na kolumnę odwadniającą; dolna, składająca się głównie z rozcieńczonego wodą spirytusu z domieszką benzolu i benzyny, przez przepływomierz i przewód *10*, zostaje doprowadzona na górę kolumny benzolowej *B*.

Z kolumny benzolowej pary azeotropu benzol (benzyna)—alkohol—woda przewodem *11* dostają się do łapacza kropel *4*, gdzie łączą się z ogólną ilością azeotropu z kolumny głównej. Uwodniony spirytus z kolumny benzolowej spływa przewodem *12* na 14. półkę kolumny wzmacniającej *W*. Kolumna ta posiada 44 półki i jest ogrzewana u dołu zapomocą bełkotki parą żywą. Pary wzmocnionego spirytusu ulegają kondensacji w skraplaczach S_3 i S_4; część kondensatu przewodem *13* powraca na kolumnę wzmacniającą, reszta przez *14* i przepływomierz P_2 dopływa do przewodu ze świeżą surówką i przez *2* jest doprowadzona na kolumnę odwadniającą. Przewód *15* służy do odpływu wody wywarowej.

W górnej części kolumny odwadniającej zbierają się niżej wrzące składniki spirytusu surowego o dużej zawartości aldehydu octowego, które obniżają temperaturę wrzenia azeotropu trójskładnikowego. Pary azeotropu i lekkich frakcji przechodzą przez regulator przepływu i rurę *16* do skraplacza *S*; część kondensatu wraca przez *17* na górną półkę kolumny odwadniającej—reszta przez przepływomierz P_3 dostaje się do mieszalnika *M*, gdzie miesza się z wodą wywarową z kolumny wzmacniającej, uprzednio oziębioną w specjalnej chłodnicy i dopływającą przez przepływomierz P_4. Mieszanina rozdziela się na dwie warstwy w rozdzielaczu R_1. Górna warstwa, zawierająca głównie spirytus i środek azeotropujący zawraca na górę kolumny odwadniającej. Dolna warstwa, składająca się z uwodnionego spirytusu wraz z niżej wrzącemi składnikami przez przewód *18* zostaje doprowadzona na kolumnę do otrzymywania lekkich frakcyj z odwadniania *L*. Część oparów z tej kolumny po skropleniu w skraplaczu S_5 wraca przez *20* na kolumnę, reszta, jako lekkie frakcje z odwadniania skoncentrowane, zostaje odprowadzona przez przepływomierz P_5 i przewód *21* do zbiornika Z_{lf}. Spirytus, pozbawiony aldehydów z kolumienki lekkich frakcji spływa na kolumnę wzmacniającą *W* przewodem *12*.

W dolnej części kolumny odwadniającej znajduje się spirytus odwodniony o dużej zawartości fuzli. Spirytus ten zostaje przez *22* i P_6 odprowadzony na kolumnę fuzlową *F*. Pary spirytusu z kolumny fuzlowej przechodzą rurą *23* do skraplacza S_6; część skroplin znowu wraca na kolumnę fuzlową, część na kolumnę odwadniającą. Fuzle surowe odprowadza się przez *26* do zbiornika Z_f. Fuzle odbiera się perjodycznie w miarę nagromadzania się ich w kolumnie fuzlowej.

Spirytus odwodniony odbiera się w postaci cieczy z kolumny odwadniającej przez przewód *27*, chłodnicę i przepływomierz do zbiornika Z_{so}.

W kolumnie odwadniającej można zatym, idąc od góry, rozróżnić następujące strefy:

1) azeotropu trójskładnikowego i lekkich frakcji (*t. w.* = 63°)

2) azeotropu trójskładnikowego czystego (*t. w.*=64,8°),

3) azeotropu dwuskładnikowego benzol (benzyna)—alkohol (*t. w.*=68,5°),

4) alkoholu odwodnionego (*t. w.*=78,15°),

5) alkoholu odwodnionego i fuzli (*t. w.*= ok. 90°).

Do ogrzewania kolumny służy para o ciśnieniu 7 *atm*. Dopływ pary grzejnej regulowany jest zapomocą automatycznych regulatorów[3]) Savalle'a nie pokazanych na schemacie.

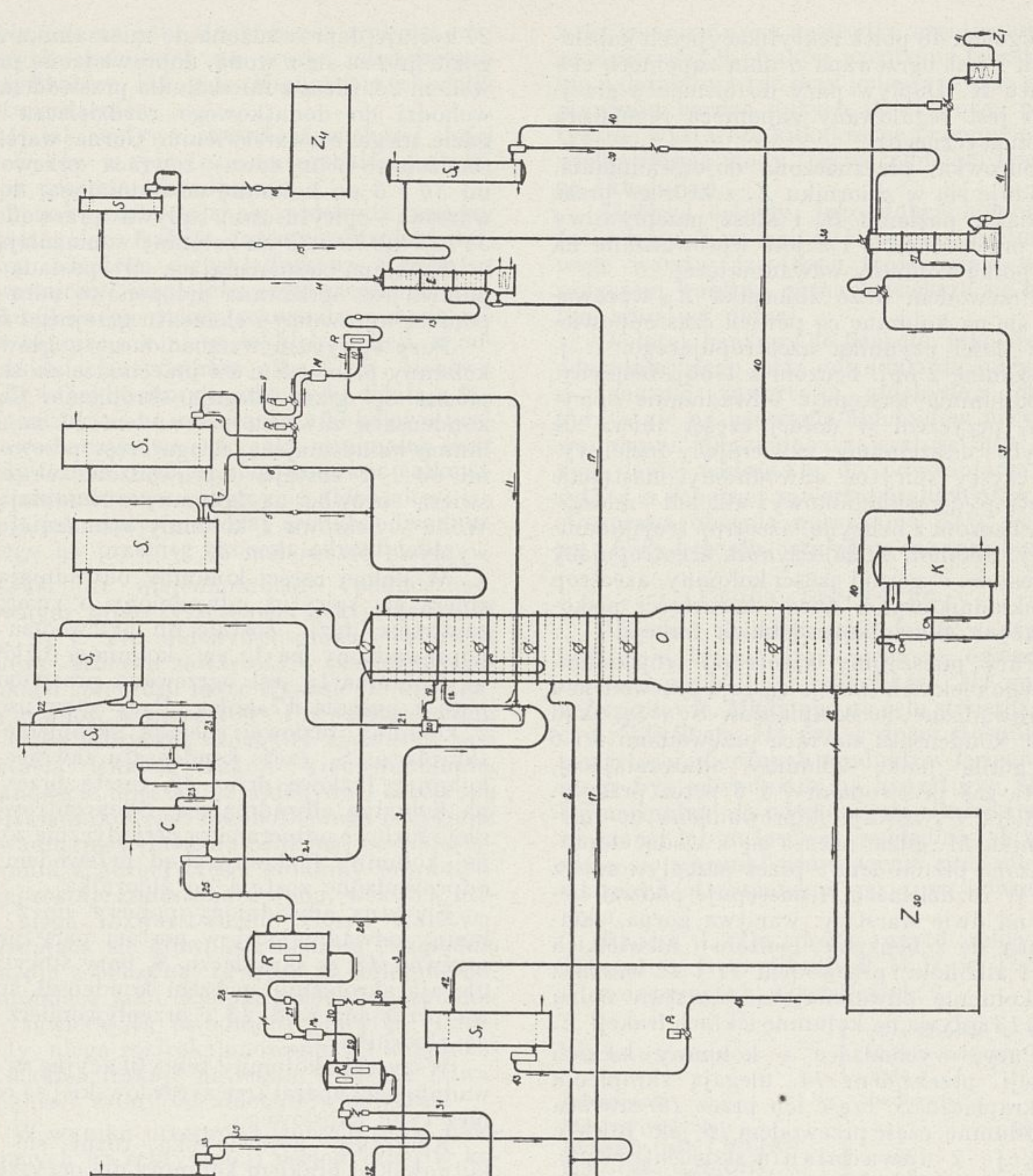
Wszystkie kolumny w Kutnie są typu kapslowego.

Aparatura w Żyrardowie.

Aparatura Zakładu Odwadniającego w Żyrardowie, uruchomiona w r. 1931, powinna służyć do odwadniania surówki oraz otrzymywania spirytusu odwodnionego bezpośrednio z odfermentowanej brzeczki i z myślą

[2]) Skład tego azeotropu jest następujący: alkohol — 20,3% obj. albo 18,5% wag.; benzol — 73,2% obj. albo 74,0% wag.; woda — 6,5% obj. albo 7,5% wag. Temperatura wrzenia wynosi 64,8°.

[3]) G. Foth, Handbuch der Spiritusfabrikation 1929, str. 751.



Rycina 2. Schemat aparatury odwadniającej w Żyrardowie.

o tym ostatnim została zbudowana. W celu dania bardziej przejrzystego obrazu zachodzących zjawisk, na rycinie 2 przedstawiono schematycznie te tylko aparaty i przewody, które służą normalnie do odwadniania surówki, z pominięciem części aparatury, biorących udział specjalnie w przerobie brzeczki.

Główną część aparatury stanowi kolumna odwadniająca *O*. Kolumna ta posiada w dolnej rozszerzonej części 20, w górnej węższej

28, ogółem 48 półek rektyfikacyjnych kapslowych i jest ogrzewana u dołu zapomocą elementu *K*. Dopływ pary do elementu grzejnego jest regulowany zapomocą regulatora automatycznego.

Surówka, przeznaczona do odwadniania, znajduje się w zbiorniku *Z*, z którego przez regulator poziomu R_p i klosz przepływowy P_1, przewodami *1* i *2* jest wprowadzana na 43. półkę kolumny odwadniającej.

Przewodem *3* ze zbiornika Z_B wprowadza się na kolumnę co pewien czas odpowiednie ilości czynnika azeotropującego, t. j. mieszaninę 2 obj. benzolu z 1 obj. benzyny. W kolumnie następuje odwadnianie spirytusu, przyczem w dolnej części zbiera się spirytus odwodniony, zawierający fuzle, wyżej czysty spirytus odwodniony, następnie azeotrop dwuskładnikowy: alkohol—mieszanina benzolu z benzyną, azeotrop trójskładnikowy: alkohol, woda, czynnik azeotropujący i wreszcie, w górnej części kolumny, azeotrop trójskładnikowy o dużej zawartości niskowrzących składników (lekkich frakcji).

Pary mieszaniny azeotropu trójskładnikowego i lekkich frakcji zostają przewodem *4* odprowadzone do skraplaczów S_1 i S_2, skąd część kondensatu zawraca przewodami *5* i *6* na górną półkę kolumny odwadniającej, reszta zaś przewodami *7* i *8* przez przepływomierz P_2 zostaje doprowadzona do mieszalnika *M*, gdzie miesza się z wodą, doprowadzaną przewodem *9* przez przepływomierz P_3. W rozdzielaczu *R* następuje podział cieczy na dwie warstwy: warstwa górna, składająca się z benzyny, benzolu i niewielkich ilości alkoholu, przewodem *11* i *12* zawraca na kolumnę odwadniającą, warstwa dolna rurą *13* spływa na kolumnę lekkich frakcji *E*.

Pary, wychodzące z kolumny lekkich frakcji przewodem *14*, ulegają skropleniu w skraplaczu *S*, część ich przez *15* zawraca na kolumnę, część przewodem *16*, jako lekkie frakcje z odwadniania skoncentrowane, zostaje odprowadzona do zbiornika Z_{lf}. Uwodniony spirytus z dolnej części kolumny lekkich frakcji przewodem *17*, *18* dostaje się na kolumnę wzmacniającą *W*.

Pary azeotropu trójskładnikowego, nie zawierającego zanieczyszczeń, zostają z kolumny odwadniającej przewodami *19* i *21* oraz przez łapacz kropel *20*, doprowadzone do skraplaczów S_3 i S_4, gdzie ulegają kondensacji. Kondensat przechodzi przewodem *23* do chłodnicy *C*. Część oziębionego kondensatu zawraca przewodem *24* na kolumnę odwadniającą, druga część przewodem *25* dostaje się do rozdzielacza R_1. Górna warstwa z rozdzielacza R_1, składająca się głównie z benzolu, benzyny i niewielkiej ilości spirytusu, zawraca przewodami *26* i *3* na kolumnę odwadniającą, dolna warstwa przewodem *27* zostaje doprowadzona do mieszalnika M_1, gdzie miesza się z wodą, doprowadzoną przewodem *28*. Ciecz z mieszalnika przewodem *29* wchodzi do dodatkowego rozdzielacza R_2, gdzie ulega rozwarstwieniu. Górna warstwa (benzolowo-benzynowa) zawraca przewodami *30* i *3* na kolumnę odwadniającą, dolna warstwa—spirytusowa, spływa przewodami *31* i *18* lub *32* i *33* na kolumnę wzmacniającą.

Kolumna wzmacniająca *W* posiada 33 półki i jest ogrzewana przeponowo parą zapomocą wężownicy i elementu grzejnego *Kw*.

Pary spirytusu wzmocnionego z głównej kolumny przewodem *34* przechodzą do skraplacza S_5, gdzie ulegają skropleniu. Część kondensatu zawraca przewodem *33* na kolumnę wzmacniającą, druga część przewodami *35* i *2* zostaje doprowadzona wraz ze świeżą surówką na kolumnę odwadniającą. Woda wywarowa z kolumny wzmacniającej wypływa przewodem *36*.

W dolnej części kolumny odwadniającej zbiera się spirytus odwodniony o znacznej zawartości fuzli. Zostaje on przewodem *37* doprowadzony na t. zw. kolumnę fuzlową.

Kolumna ta jest ogrzewana przeponowo parą i posiada 17 półek. Pary spirytusowe z kolumny fuzlowej ulegają skropleniu w skraplaczu S_6; część kondensatu zawraca na kolumnę fuzlową przez *39*, reszta przez *40* na kolumnę odwadniającą. Skoncentrowane oleje fuzlowe odbierane są perjodycznie z dolnej kolumny fuzlowej, skąd przewodem *41* odprowadzone zostają do zbiornika.

Spirytus odwodniony pobiera się z kolumny odwadniającej w postaci pary przez przewód *42*, w skraplaczu S_7 pary spirytusu ulegają skropleniu, poczem kondensat spływa przez przewód *43* i przepływomierz P_4 do zbiornika Z_{so}.

Wszystkie kolumny rektyfikacyjne w odwadniającej aparaturze żyrardowskiej są również typu kapslowego.

Aparatura żyrardowska różni się od kutnowskiej brakiem kolumny dla oczyszczania środka azeotropującego (benzolowej), wskutek czego musi być stosowane dodatkowe rozwarstwianie części azeotropu trójskładnikowego wodą. Wprowadzanie do układu nowych ilości wody wpływa na zwiększenie pracy kolumny wzmacniającej. Spirytus odwodniony jest tu odbierany w postaci pary, wskutek czego może być nieco wyższej jakości od kutnowskiego, który odbierany jest jako ciecz.

Próby laboratoryjne.

Zostały przeprowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym na zlecenie P. M. S.[4]).

[4]) Szczegółowe wyniki prób, przeprowadzonych przez S. Bąkowskiego, E. Treszczanowicza i J. Dulowskiego — zostały opublikowane w *Przemyśle Chemicznym*. **20**. 195 (1936).

Miały one na celu stwierdzenie wpływu niektórych czynników na proces odwadniania rektyfikatów III gat. Mianowicie chodziło o stwierdzenie:

1) jak wpływa zawartość większej ilości aldehydów w spirytusie na przebieg destylacji w procesie odwadniania,

2) jak rozdzielają się aldehydy między poszczególne frakcje (azeotrop trójskładnikowy, azeotrop dwuskładnikowy i spirytus odwodniony), wzgl. jaką część azeotropu trójskładnikowego należy rozwarstwić wodą celem usunięcia z niego lekkich frakcji z odwadniania (przedgonów albo t. zw. eterów),

3) w jakim stopniu aldehydy działają homogenizująco na mieszanki alkoholowo-benzolowo-benzynowe, oraz jaką minimalną ilość wody trzeba użyć, aby spowodować całkowite rozwarstwienie i wymycie aldehydów, i

4) jak wpływa rodzaj środka odwadniającego na przebieg procesu odwadniania.

Jak już niejednokrotnie podnoszono, głównym zanieczyszczeniem rektyfikatu III gat. są t. zw. aldehydy, głównie aldehyd octowy, których zawartość w poślednich gatunkach spirytusu może wynosić do kilkunastu gramów w litrze 100⁰. Przy odwadnianiu na skalę fabryczną aldehydy usuwa się pod postacią lekkich frakcji z odwadniania. Mianowicie mieszanina aldehydu i azeotropu trójskładnikowego: alkohol—woda—czynnik odwadniający (benzol i benzyna) po oddestylowaniu z górnej części kolumny odwadniającej zostaje zmieszana z wodą, wskutek czego ulega rozwarstwieniu. Górna warstwa, składająca się głównie z benzolu (względnie benzolu z benzyną) zawraca na kolumnę odwadniającą jako czynnik azeotropujący; dolna, zawierająca uwodniony spirytus i aldehydy, ulega rozfrakcjonowaniu na kolumience lekkich frakcji na lekkie frakcje z odwadniania i wolny od aldehydów spirytus.

W wyniku przeprowadzonych prób, polegających na rektyfikacji perjodycznej w kolumnie szklanej spirytusu o różnej zawartości aldehydów z określoną ilością benzolu i benzyny stwierdzono, że aldehydy, zawarte w spirytusie, nie wpływają bezpośrednio w znaczniejszym stopniu na proces odwadniania, obecność aldehydów w pierwszych frakcjach charakteryzuje się jedynie obniżeniem początkowej temperatury wrzenia. Aldehydy przechodzą prawie całkowicie podczas dystylacji w pierwszych frakcjach azeotropu trójskładnikowego, w pozostałych frakcjach, jak również w spirytusie odwodnionym zawartość ich jest nieznaczna, co potwierdza znany z praktyki fabrycznej fakt, że metoda azeotropowa zezwala nie tylko na odwodnienie, lecz również na oczyszczenie spirytusu o znacznej nawet zawartości aldehydów.

Do wymycia aldehydów i usunięcia ich wraz ze spirytusem ze środka azeotropującego z pierwszych frakcji azeotropu teoretycznie należałoby użyć przy jednorazowym przemywaniu bardzo dużych ilości wody, praktycznie wystarcza kilkakrotne przemycie niewielką ilością wody (prawo podziału trzeciego składnika).

Aldehyd octowy, jako dobry homogenizator wpływa na zmianę stosunku objętościowego warstw azeotropu trójskładnikowego, przyczem warstwa górna powiększa się kosztem warstwy dolnej.

Dodatek benzyny do benzolu, jako środka odwadniającego, przy odwadnianiu spirytusu o znacznej zawartości aldehydów działa korzystnie na usuwanie aldehydów przy odwadnianiu. Mieszanina o zawartości 50% benzyny lepiej nadaje się do odwadniania spirytusu o znacznej zawartości aldehydów, niż stosowana obecnie mieszanina 33% benzyny i 67% benzolu, względnie niż sam benzol.

Próby fabryczne.

Pierwsze dwie próby przeprowadzono[5]) w Kutnie, trzecią oraz pierwsze odwadnianie większych ilości rektyfikatu III gat. — w Żyrardowie. Miały one na celu stwierdzenie, czy rektyfikaty III gat. o dużej stosunkowo zawartości ubocznych produktów fermentacji mogą być odwadniane na aparaturze, służącej normalnie do odwadniania surówki ziemniaczanej lub melasowej, względnie jak zmieniają się warunki prowadzenia procesu oraz własności otrzymanego spirytusu odwodnionego.

Próba I. Do próby użyto rektyfikat III gat. z Rektyfikacji P. M. S. w Toruniu o następujących własnościach:

Wygląd zewnętrzny		płyn klarowy o bardzo słabym odcieniu żółtawym
Zabarwienie		bezbarwne
Moc 15⁰ w% obj		95,6
Aldehydy (jako CH_3CHO)	g/l alk. abs.	1,5
Fuzle (jako $C_5H_{11}OH$)	g/l alk. abs.	4,3
Kwasowość (jako CH_3COOH)	g/l alk. abs.	0,025
Estry (jako $(CH_3COOC_2H_5)$)	g/l alk. abs.	0,38

W ciągu pierwszych kilku godzin od chwili puszczenia na aparat rekt. III gat., surówka melasowa, odwadniana przed rozpoczęciem próby, była stopniowo zastępowana przez III gatunek. Ze względu na większą zawartość wyżej wrzących frakcji we wprowadzonym na aparat spirytusie trzeba było odbiór mieszaniny azeotropu i lekkich frakcji z górnej półki kolumny odwadniającej powiększyć (z 200 na 300 *l/godz*) i w związku z tym powiększyć ilość dodawanej wody do rozwarstwienia w mieszalniku *M* (ze 150 na 250 *l/godz*). Zwiększył się wskutek tego odbiór lekkich frakcij z odwadniania, przyczem za-

[5]) Przez delegatów P. M. S. i Chem Inst. Bad.

wartość w nich aldehydów wzrosła z 30 na 50 *g/l* alk. abs. Temperatura na górnej półce kolumny, która początkowo spadła na 63° wskutek nagromadzania się aldehydów, podniosła się do normalnej wysokości, (64°) gdy powiększono odbiór lekkich frakcji z odwadniania.

Po ustaleniu się temperatur i przepływów aparat pracował normalnie, co wskazywałoby na to, że odwadnianie spirytusu o zawartości aldehydów 1,5 *g/l* alk. abs. na aparaturze przystosowanej do odwadniania surówki przemysłowej, nie nastręcza żadnych trudności i wymaga jedynie intensywniejszego odbierania lekkich frakcji z odwadniania, które otrzymuje się o nieco słabszej mocy (kolumienka jest zbyt mała). Większe zużycie ciepła, spowodowane doprowadzeniem większej ilości wody do mieszaniny azeotropu z lekkiemi frakcjami, kompensuje się zmniejszeniem ciepła na wzmocnienie spirytusu ze względu na znacznie wyższą moc wprowadzonego rektyfikatu III gat. od surówki.

Otrzymany spirytus odwodniony posiadał następujące własności:

Wygląd zewnętrzny	płyn klarowny o zabarwieniu odpowiadającym zabarwieniu 2 *mg* $K_2Cr_2O_7$ w litrze wody	
Moc w 15° w % obj.		99,85
Aldehydy (jako CH_3CHO)	*g/l* alk. abs.	0,2
Fuzle (jako $C_5H_{11}OH$)	*g/l* alk. abs.	1,4
Kwasowość (jako CH_3COOH)	*g/l* alk. abs.	0,02
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	*g/l* alk. abs.	0,82
Zawartość benzolu i benzyny w % obj. poniżej		0,05

Zatem jakość spirytusu odwodnionego nie była niższa od jakości spirytusu, otrzymywanego z surówki.

Próba II. Użyty do próby rektyfikat III gat. z rektyfikacji Akwawit w Poznaniu posiadał następujące własności:

Wygląd zewnętrzny	płyn klarowy, o bardzo słabym odcieniu żółtawym	
Zabarwienie	bezbarwne	
Moc w 15° w % obj.		92,6
Aldehydy	*g/l* alk. abs.	0,2
Fuzle (według Kuczerowa)	*g/l* alk. abs.	37,1
Kwasowość	*g/l* alk. abs.	0,026
Estry	*g/l* alk. abs.	0,38

W chwili wprowadzenia na kolumnę spirytusu z *Akwawitu* aparat wypełniony był rektyfikatem III gat, z poprzedniej próby. Z tego względu na początku odbierano w dalszym ciągu znaczne ilości lekkich frakcji z odwadniania. Następnie, gdy temperatura na górnej półce kolumny odwadniającej wzrosła do 64°, zmniejszono odbiór lekkich frakcji, jak i ilość wody do mieszalnika.

Zawartość aldehydów w lekkich frakcjach spadła do 13 *g/l* alk. abs. Ze względu na małą intensywność pracy kolumny lekkich frakcji spadła temperatura na jej górnych półkach.

Jednocześnie zaobserwowano nagromadzenie się w dolnej części kolumny odwadniającej nienormalnie dużych ilości fuzli. Fuzle, które odprowadzano początkowo perjodycznie, pod koniec próby zaczęto odprowadzać w sposób ciągły. Ze względu na dużą zawartość fuzli musiano zmniejszyć ogrzewanie kolumny odwadniającej. W przeciwnym razie fuzle koncentrowałyby się na samym dnie kolumny, nie dochodząc przez to do kolumny fuzlowej. Aby móc zmniejszyć ogrzewanie kolumny, trzeba było redukować intensywność odwadniania przez zmniejszenie dopływu spirytusu do odwadniania oraz spirytusu odwodnionego. Mimo to oddzielenie fuzli było w dalszym ciągu niedokładne i spirytus odwodniony zawierał znaczne ich ilości, co również wpływało na obniżenie mocy spirytusu odwodnionego, który posiadał następujące własności:

Wygląd zewnętrzny	płyn klarowny o zabarwieniu odpowiadającym 2 *mg* $K_2C_2O_7/l$ wody	
Moc w 15° w % obj.		99,6
Aldehydy	*g/l* alk. abs.	0,05
Fuzle	*g/l* alk. abs. *ok.*	20,0
Kwasowość	*g/l* alk. abs.	0,02
Estry	*g/l* alk. abs.	0,82
Zawartość benzolu i benzyny w % obj.		0,06

Przeprowadzona próba odwadniania rektyfikatu III gat, o wysokiej zawartości fuzli wykazała, że odwadnianie takiego spirytusu na aparaturze, służącej do odwadniania normalnej surówki przemysłowej, powoduje znaczne zakłócenia w procesie odwadniania. Aby uniknąć tych zakłóceń, należałoby powiększyć kolumnę fuzlową i umożliwić intensywniejsze odciąganie fuzli.

Ponieważ większość rektyfikatów III gat., mogących iść na odwadnianie, zawiera niewielkie ilości fuzli, gatunki o dużej zawartości fuzli należałoby mieszać z gatunkami o małej zawartości fuzli, lub też przed odwadnianiem oczyścić na zwykłym aparacie rektyfikacyjnym, gdyż, jak wiadomo, fuzle są produktem bardzo cennym.

Próba III. Do próby użyty został rektyfikat III gat., dostarczony przez Rektyfikację P. M. S. w Toruniu o następujących własnościach:

Wygląd zewnętrzny		płyn bezbarwny
Moc w 15° w % obj.		95,6
Zawartość aldehydów	*g/l* alk. abs.	1
Zawartość fuzli	*g/l* alk. abs.	5

W chwili rozpoczęcia próby aparat był unieruchomiony i znajdowało się w nim *ok.* 5000 *l* surówki przemysłowej. Poza tym w zbiorniku na spirytus było 2000 *l* tej surówki o mocy 92,6°. Rektyfikatu III gat. do rozporządzenia była tylko jedna cysterna (17000 *l*), z których znaczna część została zużyta na oczyszczenie aparatu po surówce.

Ponieważ okres uruchomienia aparatu i zastąpienia w nim surówki przez III gatunki trwał kilka godzin, na przeregulowanie i właściwą próbę zostało również zaledwie kilka godzin. Z tego względu doświadczenie miało charakter raczej jakościowy i wyniki jego nie mogą być całkowicie miarodajne.

W czasie kiedy następowała zamiana surówki w aparacie przez III gat. doprowadzanie i odbiór spirytusu były celowo zmniejszone. Następnie odbiór spirytusu odwodnionego stopniowo powiększano, doprowadzając do 800 *l/godz.* Później trzeba było jednak zmniejszyć odbiór lekkich frakcji (żeby otrzymać większą ich moc), a skutkiem tego i odbiór spirytusu odwodnionego. Przeciętny odbiór wyniósł 735 *l/godz* a zatem był *ok.* o 10% mniejszy niż przy odwadnianiu surówki.

Ze względu na nieco większą zawartość aldehydów w rekt. III gat. (*1 g/l* w porównaniu z 0,7 *g/l* w surówce) powiększono początkowo odbiór lekkich frakcji z odwadniania. Jednocześnie zaobserwowano spadek mocy lekkich frakcji poniżej normy 92,5°; wskutek tego trzeba było zmniejszyć ich odbiór. Zawartość aldehydów w lekkich frakcjach z odwadniania—*ok.* 90 *g/l* alk. abs. Fuzle odbierano periodycznie w niewielkich ilościach.

Otrzymany spirytus odwodniony odpowiadał całkowicie Warunkom Technicznym P. M. S., gdyż posiadał następujące własności:

Pobrano z klosza przepływowego		13.VIII 1934 r. godz 19-ta	14.VIII 1934 r. godz 9-ta
Wygląd zewnętrzny		płyn bezbarwny, klarowny	
Moc w 15° w % obj.		99,9	99,95
Aldehydy	g/l alk. abs.	0,12	0,1
Fuzle	g/l alk. abs.	1,2	1,4
Kwasowość	g/l alk. abs.	0,02	0,02
Estry	g/l alk. abs.	0,07	0,08
Zawartość benzolu i benzyny w % obj.		poniżej 0,05%	

Próba IV. Doświadczenie to było próbą fabryczną w całem tego słowa znaczeniu, bowiem do odwodnienia zostały użyte rektyfikaty III gat., dostarczone przez różne rektyfikacje w ilości 409360 *l* 100° w mieszaninie z niewielką stosunkowo ilością surówki (49224 *l* 100°) o mocy niższej od 90°.

Po zlaniu do zbiornika i wymieszaniu, spirytus użyty do odwadniania posiadał następujące własności:

Wygląd zewnętrzny		płyn bezbarwny, o zabarwieniu odpowiadającym 6 *mg* $K_2Cr_2O_7$/*l* wody
Moc w % obj. w 15°		94,1
Aldehydy (jako CH_3CHO)	g/l alk. abs.	1,5
Fuzle (metodą Kuczerowa)	g/l alk. abs.	5,0
Kwasowość (jako CH_3COOH)	g/l alk. abs.	0,034
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	g/l alk. abs.	2,7

W chwili rozpoczęcia próby aparat pracował z wydajnością ok. 500 *l* spirytusu odwodnionego na godzinę, t. zn. ok. 30% mniejszą, niż przy zwykłej surówce przemysłowej. Zmniejszenie wydajności kolumny odwadniającej uwarunkowane zostało przedewszystkiem przeciążeniem kolumienek eterowej i fuzlowej, których wydajność nie przekracza 10 *l/godz.*

Otrzymany przy tej wydajności aparatu spirytus odwodniony posiadał następujące własności:

Wygląd zewnętrzny		płyn bezbarwny, klarowny
Moc w % obj. w 15°		99,90
Aldehydy (jako CH_3CHO)	g/l alk. abs.	0,18
Fuzle (jako $C_5H_{11}OH$)	g/l alk. abs.	2,0
Kwasowość (jako CH_3COOH)	g/l alk. abs.	0,018
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$)	g/l alk. abs.	0,12
Zawartość benzolu i benzyny		poniżej 0,05%

Zatem otrzymany spirytus odwodniony odpowiadał Warunkom Technicznym P. M. S. i zasadnicza różnica między nim, a otrzymanym z odwadniania surówki melasowej, tkwiła w dwukrotnie większej zawartości fuzli (2 *g/l*), co zostało uwarunkowane tym, że Żyrardów posiada zbyt małą kolumnę rektyfikacyjną do olejów fuzlowych. Z drugiej strony powoduje to zbyt dużą zawartość spirytusu w fuzlach, których moc wskutek tego jest za duża. Analiza fuzli tych dała wyniki następujące:

Wygląd zewnętrzny	płyn mętny, ciemno-brunatny
Moc w % obj. w 15°	96,8
Zawartość 100% fuzli (oznaczona zapomocą wysalania roztworem $CaCl_2$ o c. wł. 1,225)	62% obj.

Zatem otrzymane przy odwadnianiu III gat. fuzle wymagają przemycia względnie odpędzenia alkoholu etylowego, bowiem do sprzedaży mogą iść dopiero oleje fuzlowe o zawartości co najmniej 87% 100° fuzli, a o mocy nie mniejszej od 90°.

Niezależnie od tego praca kolumienki fuzlowej była utrudniona, gdyż rekt. III gat. zawierają zbyt duże zanieczyszczenia, które oczywiście mogą gromadzić się tylko w fuzlach, co wpływa nie tylko na ciemne zabarwienie fuzli[6]), lecz również powoduje zatykanie miseczek pod rurkami przelewowemi wewnątrz kolumny i przewodów w kolumnie, a co zatem idzie znaczne obniżenie sprawności kolumny. Wobec powyższego kolumnę fuzlową trzeba było co kilka dni wyłączać

[6]) Celem jakościowego sprawdzenia składu ciemnej cieczy z dna kolumienki fuzlowej przy czyszczeniu zadano 50 cm³ tej cieczy 50 cm³ wody w cylinderku miarowym i mocno skłócono. Po odstaniu się powstały trzy warstwy: 43 cm³ żółtej cieczy u dołu (wody), 16 cm³ ciemnej, smolistej, gęstej w środku i 41 (82%) brunatnej u góry (oleje fuzlowe). Należy więc przypuszczać, że u dołu kolumny znajdują się oleje fuzlowe, b. mocno zanieczyszczone.

od aparatury odwadniającej i przemywać rozcieńczonym kwasem solnym. Przy odwadnianiu surówki melasowej kolumienkę fuzlową czyszczono w ten sposób co dwa tygodnie.

Ponieważ spirytus odwodniony jest brany w postaci pary z 6-ej półki kolumny odwadniającej od dołu, a rekt. III gat. zawierały dwukrotnie więcej fuzli niż surówka, przeto istniała uzasadniona obawa, że przy mniej intensywnem odbieraniu fuzli mogą one przejść do spirytusu odwodnionego. Z tego względu odbierano fuzle intensywniej, mimo dość dużej zawartości w nich alkoholu etylowego.

Podobnie przedstawia się sprawa z kolumienką lekkich frakcyj i ich odbiorem. Ze względu na dwukrotnie większą zawartość aldehydów w rekt. III gat. (1,5 *g/l*) w porównaniu z surówką melasową (0,7 *g/l*) trzeba było powiększyć odbiór lekkich frakcji. Ponieważ znowu kolumienka do lekkich frakcji jest zbyt mała, aby mogła pracować dobrze przy takiej zawartości aldehydów, przeto moc lekkich frakcji spadła poniżej normy 92,5°, przewidzianej w umowie na odwadnianie. Pobrane lekkie frakcje ze zbiornika wykazały następujące własności:

Wygląd zewnętrzny	płyn klarowny, o zabarwieniu żółtawym, odpowiadającym 20 *mg* $K_2Cr_2O_7/l$ wody		
Moc w % obj. w 15°			89,1
Aldehydy (jako CH_3CHO) .	*g/l*	*ok.*	100
Kwasowość (jako CH_3COOH)	alk.		0,20
Estry (jako $CH_3COOC_2H_5$) .	abs.	*ok.*	8,0

Wobec powyższego zmniejszono odbiór lekkich frakcji, aby otrzymać większą ich moc (zatrzymano się na mocy ok. 93°).

Aby odwadnianie rektyfikatu III gat. mogło iść zupełnie normalnie, t. zn. z wydajnością 800÷1100 *l/godz* (w zimie, wskutek lepszego chłodzenia), należałoby żyrardowską aparaturę odwadniającą nieco przekonstruować, a przedewszystkiem powiększyć kolumienki do lekkich frakcji i fuzlową co najmniej dwukrotnie.

W obecnym stanie aparatowym zwiększenie produkcji spirytusu odwodnionego do 800 *l/godz* z poślednich gatunków byłoby możliwe tylko w wypadku mieszania ich z surówką co najmniej w stosunku 1 : 1.

Jeśli chodzi o zużycie mieszaniny benzynowo-benzolowej przy odwadnianiu poślednich gatunków, to stwierdzono, że jest takie samo, jak przy odwadnianiu surówki: potwierdza to zresztą analiza spirytusu odwodnionego.

Przechodząc do zużycia pary przy odwadnianiu poślednich gatunków spirytusu (wydajność 600 *l/godz*) należy stwierdzić, że jest ono nieco niższe od zużycia przy odwadnianiu surówki (750 *l/godz*). Zniżka ta nie jest proporcjonalna do zmniejszenia się wydajności (ok. 20%), a to z następujących względów:

1) straty aparatury przez promieniowanie i przewodnictwo są takie same jak przy wyższej wydajności,

2) dochładzanie azeotropu musi być o kilka stopni (ok. 5°) niższe wskutek większej zawartości aldehydów, które działając homogenizująco, utrudniają jego rozwarstwienie.

W rezultacie można przyjąć obniżkę zużycia pary o ok. 10%.

Rozkład temperatur w różnych punktach aparatury według termometrów kontrolnych przy odwadnianiu poślednich gatunków utrzymywał się taki sam, jak przy odwadnianiu surówki. Wahania temperatur mieściły się w granicach ± 1°.

Właściwe próby miały na celu stwierdzenie maksymalnej wydajności aparatury przy odwadnianiu poślednich gatunków. Wydajność ta jest ograniczona, gdyż jak już wspomniano wyżej, wskutek małej kolumny fuzlowej przy większym przerobie na godzinę fuzle mogą przejść do spirytusu odwodnionego.

Odbiór stopniowo powiększono do 550 *l/godz.* Ponieważ żadnych zakłóceń w aparaturze nie stwierdzono przy tej wydajności, a spirytus odwodniony pod kloszem w dalszym ciągu odpowiadał warunkom technicznym, powiększono odbiór spirytusu odwodnionego do 600 *l/godz.* Moc spirytusu przy tej wydajności według przeprowadzonych na miejscu pomiarów wynosiła > 99,9°, jednak nie była niższa od 99,85°.

Reasumując powyższe wyniki można stwierdzić, że maksymalna szybkość odwadniania rektyfikatów III gat. o wyżej opisanych własnościach na aparaturze żyrardowskiej nie może być wyższa od 600 *l/godz*, a zatem o 20% mniejsza niż przy surówce (według *Etablissements Barbets*, które zakład budowały, wydajność odwadniania surówki zagwarantowana jest na 750 *l/godz*). Normalną produkcję spirytusu odwodnionego można utrzymać przez powiększenie kolumn: fuzlowej i do otrzymywania lekkich frakcyj z odwadniania albo przez mieszanie rektyfikatów III gat. z małoaldehydową surówką w odpowiednim stosunku.

Uwagi ogólne o odwadnianiu rektyfikatów III gatunku.

Jak było do przewidzenia, odwadnianie rektyfikatów III gat. na aparaturze, przystosowanej do odwadniania surówki przemysłowej, musi powodować zaburzenia w procesie odwadniania z racji dużej ilości ubocznych produktów fermentacji w tym gatunku spirytusu.

Aby spirytus odwodniony odpowiadał wymaganiom P. M. S. odpęd musi się odbywać

ze zmniejszoną wydajnością, gdyż w przeciwnym razie kolumienki: fuzlowa, i lekkich frakcji nie spełnią swego zadania. Ponieważ do odwadniania nie można stosować III gat. o zbyt dużej ilości zanieczyszczeń, ustalone zostały tymczasowe warunki techniczne na III gat., przeznaczone do odwadniania. Zasadnicze punkty tych warunków są następujące:

1) Zabarwienie rektyfikatorów III gat., przeznaczonych do odwadniania, nie powinno być ciemniejsze od zabarwienia roztworu 10 *mg* chemicznie czystego dwuchromianu potasowego w 1 *l* wody destylowanej.

2) Rektyfikaty III gat. nie powinny zawierać niewłaściwych sobie obcych domieszek, oraz takich zanieczyszczeń mechanicznych, któreby w świeżo pobranej próbce w ciągu dwuch godzin nie osiadły na dnie naczynia.

3) Moc rektyfikatów III gat., przeznaczonych do odwadniania, mierzona alkoholomierzem typu urzędowego w 15°, powinna wynosić co najmniej 92,5°.

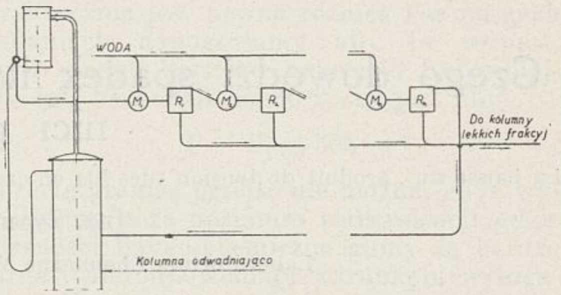
4) Zawartość ubocznych produktów fermentacji w przeliczeniu na 1 *l* alkoholu 100° nie może wynosić więcej niż: a) aldehydów 2 *g/l*, b) fuzli 20 *g/l*, t. j. 2,5% wag. w przeliczeniu na alk. abs., c) kwasów (w przeliczeniu na kwas octowy) 0,1 *g/l*.

5) a) Pozostałość po odparowaniu w 100°, po przeliczeniu na 1 *l* rekt. III gat., nie powinny wynosić więcej niż 0,2 *g*,

b) zawartość popiołu w rektyfikatach III gat., w przeliczeniu na 1 *l*, nie powinna wynosić więcej niż 0,01 *g*.

Chodziło tu głównie o to, aby do odwadniania nie były przeznaczane rektyfikaty III gat. najniższej jakości, które można zużytkować w jakikolwiek inny sposób (np. do oczyszczania). Stwierdzono bowiem, że do III gat. dolewane są często wody z przemywania fuzli surowych. Wody fuzlowe zawierają znaczne ilości soli kuchennej, zaś sól w III gat. bardzo utrudnia proces odwadniania, gdyż tworzy osad (podobny do kamienia kotłowego) na ściankach i wężownicach kolumny fuzlowej i u dołu kolumny odwadniającej. Wskutek osadów na przewodach ogrzewających zwiększa się znacznie zużycie pary; częste czyszczenie zaś powoduje komplikacje w procesie odwadniania.

Wracając jeszcze do komplikującego wpływu aldehydów na proces odwadniania, laboratoryjne próby Chemicznego Instytutu Badawczego[7]) wykazały, że gdy zawartość aldehydów w spirytusie wyjściowym jest b. znaczna, to grupują się one podczas destylacji w pierwszych frakcjach, stanowiących 30% całości spirytusu, a ok. 40% azeotropu. Zatem z górnej części kolumny przy odwadnianiu III gat. trzebaby odciągnąć kilkakrotnie większą ilość azeotropu trójskładnikowego wraz z aldehydami. Ilość ta oczywiście wymaga do rozwarstwienia i przemycia odpowiednio większej ilości wody. Jednakże jednorazowe zastosowanie odpowiednio większej ilości wody okazałoby się prawdopodobnie nie wystarczające, gdyż do wymycia dużych ilości aldehydu z benzolu i benzyny potrzeba nieproporcjonalnie większych ilości wody, niż wówczas, gdy zawartość aldehydów jest niewielka. Praktycznie możnaby było rozwiązać to zagadnienie przez zastosowanie



Rycina 3.

nie jednego, a kilku mieszalników i odpowiedniej ilości rozdzielaczy do otrzymywania lekkich frakcji, ustawionych szeregowo np. według schematu, podanego na rycinie 3. Wówczas stosunkowo niewielką ilością wody możnaby wypłukać całkowicie aldehydy i alkohol, zmieszane z benzyną i benzolem[4]).

Ze względu na konieczność przerobu w tym wypadku dużych ilości uwodnionego spirytusu o dużej zawartości aldehydów, trzeba powiększyć znacznie kolumnę lekkich frakcji, a także prawdopodobnie i kolumnę wzmacniającą.

Streszczenie.

Praca niniejsza miała na celu zbadanie możliwości zastosowania rektyfikatów III gat. do odwadniania. W wyniku przeprowadzonych prób fabrycznych stwierdzono, że jedynie rektyfikaty III gat. o składzie zbliżonym do surówki melasowej, a więc stosunkowo o niedużej zawartości ubocznych produktów fermentacji, dają się odwadniać na istniejącej w Polsce aparaturze. Natomiast rektyfikaty III gat. o dużej zawartości zanieczyszczeń nie mogą być odwadniane bezpośrednio, a jedynie w mieszaninie z surówką rolniczą, czy przemysłową i to w takim stosunku, aby skład mieszaniny był zbliżony w miarę możności do surówki melasowej. Bezpośrednie odwadnianie rektyfikatów III. gat o średniej zawartości ubocznych produktów fermentacji jest możliwe do przeprowadzenia, lecz albo kosztem jakości, albo kosztem spadku wydajności spirytusu odwodnionego.

[7]) l. c.

Praktycznie zakłady odwadniające stosują do odwadniania mieszaninę: 20 ÷ 50% rektyfikatu III gatunku i 80 ÷ 50% surówki, co nie wpływa w wyraźny sposób na jakość i wydajność spirytusu odwodnionego.

ZUSAMMENFASSUNG

Reinigung und Nutzbarmachung von Spiritus. II. Die Entwässerung von Rektifikaten III Sorte.

Die zu diesem Behufe durchgeführten fabrikmässigen Versuche zeigten, dass in der im Inland befindlichen Fabrikapparatur nur diejenigen Rektifikate III Sorte entwässert werden können, deren Zusammensetzung derjenigen von Melasse-Rohspiritus nahe steht. also einen verhältnismässig geringen Gehalt an Nebenprodukten der Fermentation aufweist. Stärker verunreinigte Rektifikate III Sorte können nur in Mischung mit industriellem oder landwirtschaftlichem Rohspiritus entwässert werden, die so bemessen sein muss, dass ihre Zusammenstzung der von Melasse-Rohspiritus möglichst nahe steht.

Czego dowodzi spadek iloczynu natężenia przy badaniu nici gumowych

La baisse du „produit de tension'' des fils en caoutchouc comme indice de changement de leurs propriétés

Inż. Zygmunt KARPIŃSKI

Laboratorium Chemiczne Wytwórni Balonów i Spadochronów

Nadeszło 28 października 1936

Badanie nici gumowych opierać się powinno na określeniu czy produkt został dobrze zwulkanizowany, ponieważ w tym przypadku mamy pewność, że wszystkie właściwości fizyko-chemiczne danego artykułu występować będą w stopniu nam odpowiadającym. Możnaby to uczynić albo przez obliczenie czasu najlepszej wulkanizacji, albo przez określenie niezwiązanej siarki podczas wulkanizacji po odpowiednim czasie ze wzoru

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{S_{og}}{S_t}$$

gdzie K jest pewnym stałym współczynnikiem dla optimum wulkanizacji, w danej mieszance, zaś t jest to czas wulkanizacji, S_{og} to siarka jaka została wprowadzona do mieszanki a S_t—siarka wolna, niezwiązana w czasie t. Ta droga jest nieco uciążliwa i za długa. Obieramy więc inny sposób.

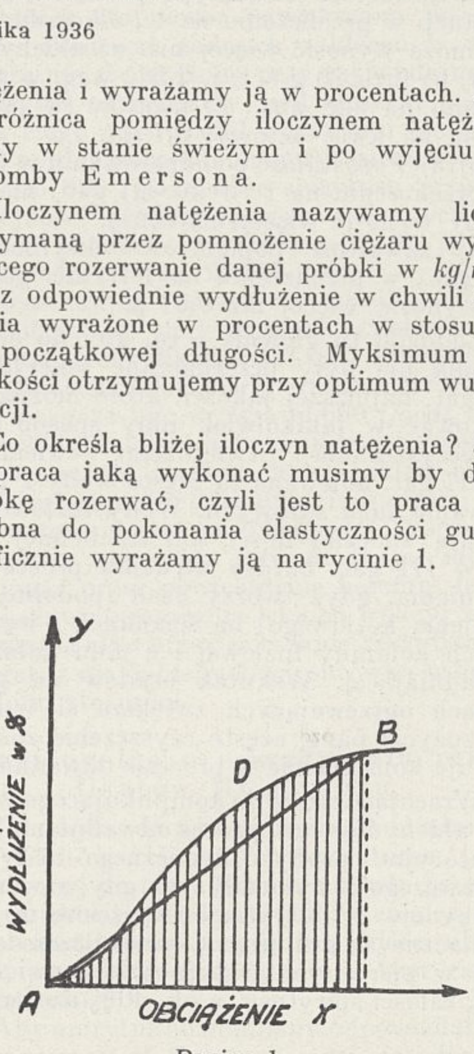
Zwracamy mianowicie uwagę na jedną ważną cechę jakiej powinien odpowiadać gotowy produkt i z tych danych osądzimy czy wulkanizacja była właściwa, a więc czy i inne fizyko-chemiczne cechy artykułu będą dobre.

W przypadku naszym, nici gumowych, zajmiemy się elastycznością. Właściwość ta interesuje nas bardzo i jak już wyżej wspomniano po stwierdzeniu tej cechy jako jednej z wielu innych będziemy pewni, że i inne występują w mierze nas zadowalającej.

Metodą naszych badań jest obliczenie liczby, którą nazywamy spadkiem iloczynu natężenia i wyrażamy ją w procentach. Jest to różnica pomiędzy iloczynem natężenia gumy w stanie świeżym i po wyjęciu jej z bomby Emersona.

Iloczynem natężenia nazywamy liczbę otrzymaną przez pomnożenie ciężaru wywołującego rozerwanie danej próbki w kg/mm^2 przez odpowiednie wydłużenie w chwili zerwania wyrażone w procentach w stosunku do początkowej długości. Myksimum tej wielkości otrzymujemy przy optimum wulkanizacji.

Co określa bliżej iloczyn natężenia? Jest to praca jaką wykonać musimy by daną próbkę rozerwać, czyli jest to praca potrzebna do pokonania elastyczności gumy. Graficznie wyrażamy ją na rycinie 1.



Rycina 1.

Jeżeli na osi rzędnych odkładać będziemy wyciąganie nitki gumowanej pod wpływem pewnego obciążenia, a na osi odciętych dane obciążenie, to zależność Y od X nie wyrazi się linją prostą, czyli nie odpowiada prawu Huka, według równania:

$$Y = a + b x$$

lecz inną jakąś krzywą:

$$Y = f(x)$$

gdzie (x) nie jest linją prostą. Gdy zerwanie ma miejsce w punkcie B, to w przypadku pierwszym praca wykonana równałaby się iloczynowi AC · BC czyli podwójnemu polu trójkąta ABC.

W przypadku gumy tą pracą będzie pole zawarte między krzywą $f(x)$, czyli ADB i odcinkami BC i AC, co się wyrazić musi całką

$$\int f(x)\, dx$$

w granicach A i B czyli

$$P = \int_A^B f(x)\, dx$$

a więc nie będzie wyrażona podwójnem polem trójkąta ABC. Różnica zależeć będzie od charakteru krzywej $f(x)$.

Jeżeli badamy pewien artykuł z nici gumowych np. amortyzator, to poddajemy badaniu każdą jego nitkę w stanie świeżym i po wyjęciu z bomby Emersona. Za pomocą dynamometru określamy te dane, które są nam praktycznie potrzebne do określenia liczby P, a więc określamy wydłużenie w chwili zerwania i obie dane notujemy. Z tych danych otrzymujemy prace potrzebne na pokonanie elastyczności gumy, to jest iloczyn AC . BC.

$$AC \cdot BC = P = \int_A^B f(x)\, dx$$

Niech w stanie świeżym praca ta będzie P a po wyjęciu z bomby niech praca ta będzie P_1, to w warunkach idealnych powinniśmy mieć:

$$P - P_1 = 0$$

czyli

$$P = P_1$$

Praktycznie jest pewna różnica i w naszych badaniach dopuszczamy aby ta różnica, czyli spadek iloczynu natężenia był mniejszy lub dochodził do 30%, to jest aby

$$P - P_1 \leqq 30\%$$

Poza tę granicę przejść nie można, gdyż wyszlibyśmy poza optimum wulkanizacji, gdzie własności fizyko-chemiczne gumy są bardzo różne i nie odpowiadają warunkom wymganym. Za duży spadek iloczynu natężenia, świadczy o niedowulkanizowaniu, przewulkanizowaniu, lub zestarzałym produkcie, a zatem produkt jest nieodpowiedni do zastosowań praktycznych.

ZUSAMMENFASSUNG.

Bei der Festsellung der Eignung von Gummifäden führt der Verfasser den Begriff des Dehnungsproduktes ein. Es ist dies das Produkt aus dem Gewicht, welches das Zerreissen des Fadens verursacht, in kg/mm², und der maximalen Dehnungslänge, in Prozenten der Anfangslänge. Nach Behandlung in der Emersonschen Bombe darf dieses Produkt höchstens um 30% kleiner sein.

F. ROGOZIŃSKI

SPRAWOZDANIE Z XII KONFERENCJI UNII MIĘDZYNARODOWEJ CHEMICZNEJ W LUCERNIE I ZURYCHU (16—22 SIERPNIA 1936 R.)[1]

XII Conférence de l'Union Internationale Chimique à Lucerue et Żurich (16—22. VIII. 1936)

Niniejsze sprawozdanie przedstawiam w porozumieniu z panem Ministrem Świętosławskim.

XII Konferencja Unii Międzynarodowej Chemicznej zgromadziła w Lucernie przedstawicieli 22 państw. Najliczniejsza z natury rzeczy była delegacja szwajcarska, następnie delegacja Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej, oraz francuska. Z przewidzianych sześciu delegatów polskich przybyli do Lucerny i brali udział w pracach Konferencji: pp. Minister W. Świętosławski z Warszawy (przez pierwsze dwa dni), oraz prof. F. Rogoziński z Krakowa.

Przed Konferencją, względnie po przybyciu do Lucerny uczestnicy otrzymali szereg wydrukowanych sprawozdań Prezydjum i różnych Komisji, a więc sprawozdanie o ogólnym stanie Unii, o sytuacji finansowej, o czynnościach Biura Unii, dalej szereg sprawozdań Komisji fachowych, między nimi trzy wnioski Komisji Danych fizyko-chemicznych, przedstawione przez p. Ministra Świętosławskiego:

1) *Définition des mesures physico-chimique absolues et comparatives,*

2) *Etablissement d'un étalon primaire pour les recherches ébulloimétriques et tonométriques,*

[1]) Wygłoszone na posiedzeniu Polskiego Towarzystwa Chemicznego. dnia 22 października 1936.

2) *Propriétés physico-chimiques des étalons ébulliométriques secondaires.*

Praca Konferencji rozpoczęła się w dniu 17 sierpnia na 1. posiedzeniu Rady Unii. Rada przyjęła protokół z czynności XI Konferencji, wysłuchała sprawozdań ogólnych i sprawozdań komisyjnych, uchwaliła utworzenie Komisji organicznej Biura Wzorców fizyko-chemicznych i wyznaczyła jej członków. Weszli do niej pp.: Minister Świętosławski, Swarts, Lowry, Timmermans, Roth, Moles, Bartow, Delépine, Longuinow i Jorissena.

W sprawie Komisyj zajmujących się reformą nomenklatury chemicznej ustalono, że pozostają czynne trzy Komisje: dla chemii nieorganicznej, organicznej i biologicznej. Każda ma się składać z pięciu członków. W posiedzeniach każdej Komisji mają brać udział przewodniczący obu pozostałych. Komisje winny komunikować sobie sprawozdania z przebiegu swych obrad. Co do podziału pracy pomiędzy Komisją dla nomenklatury chemii organicznej i biologicznej uchwalono, że Komisja chemii biologicznej ma się zajmować głównie nomenklaturą substancyj o nieustalonym dotychczas składzie chemicznym.

Powzięto wreszcie uchwałę, że członkowie Unii zaproszeni przez Komisję do współpracy powinni być zgłoszeni do odpowiednich Instytucji Centralnych Narodowych.

Po pierwszym posiedzeniu Rady Unii odbyło się uroczyste otwarcie Konferencji. W imieniu Rządu Związkowego przemawiał Radca Federalny Ph. Etter, dalej przewodniczący Unii prof. N. Parravano, wreszcie p. Ginori-Conti przedstawił sprawozdanie finansowe. Popołudniu tegoż dnia odbyły się posiedzenia Komisyj Unii, między niemi Komisji Danych fizyko-chemicznych pod przewodnictwem p. Ministra Świętosławskiego. Brał on nadto udział w posiedzeniu Stałej Komisji termochemicznej.

W posiedzeniach Komisyj, które odbywały się w składzie ściśle ograniczonym i miały charakter zamknięty, udziału nie brałem.

Wieczorem dnia 17.VIII miał miejsce odczyt p. G. Flusin na temat: *Etat actuel de l'électrochimie et de l'électrométallurgie par voies ignées.*

Następny dzień, 18 sierpnia, poświęcony był głównie pracom Komisyj. Odbyło się w nim m.i. drugie posiedzenie Komisji Danych fizyko-chemicznych pod przewodnictwem p. Ministra Świętosławskiego. P. Świętosławski brał też i w tym dniu udział w posiedzeniu Stałej Komisji termochemicznej, a nadto w Komisji Wzorców fizyko-chemicznych.

Wieczorem wygłoszono dwa odczyty a mianowicie: p. O. Warburg: *Chemische Konstitution von Wirkungsgruppen von Fermenten,* oraz p. E. C. Dodds: *Chemical structure in relationship to hormone and biological activity.*

W dniu 19 sierpnia członkowie Konferencji udali się pociągiem nadzwyczajnym do Zurychu. Odbyły się tu dwa odczyty. W Politechnice p. Ruzicka mowił na temat: *Zusammenhänge in der Reihe der Sexualhormone,* w Uniwersytecie zaś p. P. Karrer na temat: *Biochemisch wirksame Pflanzenfarbstoffe.* Po każdym z odczytów uczestnicy mieli możność pobieżnego zwiedzenia zakładów chemicznych Politechniki i Uniwersytetu.

W dniu 20 sierpnia odbyło się drugie posiedzenie Rady Unii. Rada załatwiła szereg spraw administracyjnych w związku z prowadzeniem rachunkowości i przyjęła ponadto szereg sprawozdań, a mianowicie: w sprawie ujednostajnienia monografij w różnych farmakopeach międzynarodowych, ujednostajnienia metod w analizie skóry, zastosowania odbitek filmowych celem udostępnienia prac chemicznych zbyt obszernych aby mogły być drukowane w całości, lub trudno dostępnych, jak np. dysertacje doktorskie, wreszcie w sprawie normalizacji szkła laboratoryjnego.

Popołudniu odbywały się posiedzenia Komisyj, m. i. posiedzenie Komisji Międzynarodowej Tablic Rocznych Stałych pod przewodnictwem p. Swartsa, na które zostałem zaproszony w charakterze obserwatora. W związku z wniesieniem rezygnacji przez długoletniego sekretarza generalnego Komisji i wydawcę Tablic, p. Marie, Komisja uchwaliła zaproponować Radzie Unii rezolucję z wyrazami podziękowania dla p. Marie, oraz wniosek o mianowanie go honorowym sekretarzem generalnym.

W sprawie następstwa po p. Marie uchwalono powierzyć wydawnictwo Tablic p. Jolliot, który utworzył w tym celu Komitet wykonawczy o składzie: P. Auger, G. Champetier; C. Haenny, F. Jolliot, F. Perrin, N. Thon, R. Wurmser. W Komitecie tym p. P. Auger będzie pełnił czynności sekretarza generalnego, p. N. Thon redaktora naczelnego, a p. R. Wurmser skarbnika.

Komitet zapewni ciągłość wydawnictwa Tablic, a lukę za lata 1931—1934 uzupełni w okresie nie dłuższym niż dwa lata.

Komisja proponuje wreszcie, aby na przyszłość w skład jej wchodzili delegaci wyznaczeni przez kraje, które należą do Unii i które utworzyły zarazem Komitet Narodowy Tablic. Na każdy kraj przypadnie jeden delegat.

W dniu tym wieczorem odbyły się odczyty pp. C. G. Finka i T. Giordani'ego.

Następny dzień, 21 sierpnia, wypełniły posiedzenia Rady Unii.

1. Rozpatrzono Wniosek Rady Chemicznej szwajcarskiej o odbywanie posiedzeń Konferencji co trzy lata, a Kongresów co sześć lat, ze względu na obecne trudności materjalne i wielkie koszty, które zebrania pociągają za sobą. Wniosek ten przyjęto do wiadomości; ma on zostać poddany dyskusji na najbliższym Kongresie.

2. Na wniosek p. Bertranda uchwalono pozostawić ustalenie dokładnej daty X Kongresu oraz XIII Konferencji w 1938 r. w Rzymie, Delegacji włoskiej, jako gospodarzom. Kongres, w myśl propozycji p. Prezydenta Parravano, ma się odbyć pod hasłem „Chemia a człowiek", celem wywołania ogólniejszego zainteresowania.

3. Wybrano przez aklamację 4 wice-prezydentów Unii pp.: J. Bougault, R. Kuhna, R. Robinsona i W. Świętosławskiego.

4. Uchwalono przyjąć prowizorycznie akces do Unji Międzynarodowej Komisji do badań nad ciałami tłuszczowymi; dezycja ostateczna ma zapaść w Rzymie.

5. Dokonano połączenia Komisji Terminologij naukowych i Komisji Symbolów fizyko-chemicznych.

6. Gorącą dyskusję wywołał obecny sposób powoływania Komisyj i sposób ich obrad. Podnoszono zarzut, że gdy kilkuosobowe Komisję, mianowane przez Biuro Unii, obradują w zamkniętem gronie, bez dopuszczenia osób postronnych, uczestnicy Konferencji, nie będący ani członkami Komisyj, ani członkami Rady Unii, pozbawieni są wszelkiej możności udziału w pracach Konferencji. Celem znalezienia sposobu wyjścia z tego stanu rzeczy wybrano komisję

złożoną z pp. Biilmanna, Kruyta i Votočka, która ma przedstawić odpowiednie wnioski na Kongresie w Rzymie.

Celem zapewnienia kompletu w Komisjach ustalono, że członek Komisji, który nie może być obecny na zjeździe ma prawo wyznaczenia swego zastępcy.

7. Przyjęto wreszcie sprawozdania Komisyj. Sprawozdanie Komisji Danych fizyko-chemicznych, które przedstawiłem w zastępstwie p. Ministra Świętosławskiego, zostało przyjęte przez aklamację i wśród oklasków.

Wieczorem tegoż dnia odbył się wreszcie odczyt p. J. Billitera p. t. *Stand und Aussichten der technischen Elektrochemie.*

Ostatniego dnia Konferencji, 22 sierpnia, odbyła się wycieczka na Rigi, a po niej przejażdżka statkiem po jeziorze. Na statku też miały miejsce pożegnania wzajemne uczestników, których Prezydent Unii, p. Parravano, gorąco zapraszał do wzięcia udziału w najbliższym Kongresie w Rzymie w 1938 roku.

Pracownia i Szkoła

Laboratoire et enseignement

Zjazd w sprawie szkół technicznych w Katowicach.

Odbyty w Katowicach Zjazd w sprawie szkół technicznych w dn. 28 i 29 listopada b. r. (30 był poświęcony wycieczkom), a zorganizowany przez Główną Sekcję Techniczną i Okręg Śląski Stowarzyszenia Nauczycieli Szkół Zawodowych, wykazał, że w sprawie szkolnictwa technicznego nagromadziło się wiele ważnego i interesującego szerokie sfery inteligencji zawodowej materiału, który domaga się gruntownego opracowania.

Duża liczba zgłoszonych referatów (29), jakkolwiek były one uprzednio wydrukowane i rozesłane uczestnikom i krótki czas przeznaczony ze względów technicznych na dyskusje nie pozwoliły na wyczerpujące omówienie wszystkich, a tak ważnych tematów, ujętych w poszczególnych referatach. Tym się też tłumaczy, że plenum uchwaliło tylko najbardziej ogólne i nie budzące zastrzeżeń wnioski, zresztą w sprawach pierwszorzędnej wagi. Wszystkie inne wnioski i głosy, jak mówi drugi z wniosków uchwalonych, zostaną obszerniej uwzględnione i przedyskutowane na odrębnych i ad hoc zwołanych konferencjach i ponadto ogłoszone w obszernym sprawozdaniu Zjazdu, które się niebywem ukaże.

Organizatorzy chcieli w ten sposób zapewnić uczestnikom Zjazdu, aby żadna cenna uwaga, oświadczenie lub wniosek nie były pominięte.

Wnioski uchwalone na plenum Ogólno-polskiego Zjazdu w sprawie szkół Technicznych zwołanego w Katowicacgh z inicjatywy Głównej Sekcji Technicznej i Okręgu Śląskiego Stowarzyszenia Nauczycieli Szkół Zawodowych w dniach 28, 29 i 30 XI. 1936 r.:

Wniosek Nr. 1. Zjazd uchwala, że utrzymanie stałego kontaktu między szkołą techniczną, a przemysłem jest konieczne dla pomyślnego jej rozwoju i powierza Głównej Sekcji Technicznej Stowarzyszenia Nauczycieli Szkół Zawodowych sprawę zwołania dalszych Zjazdów w miarę zachodzącej potrzeby.

Wniosek Nr. 2. Zjazd przekazuje cały materiał dyskusyjny do dyspozycji Głównej Sekcji Technicznej z tym, aby w ciągu najbliższego czasu sekcja w porozumieniu z władzami szkolnymi, uczelniami, organizacjami technicznymi i przemysłowymi zwołała szereg konferencji specjalnych, poświęconych omówieniu spraw nieuregulowanych lub też niedostatecznie wyczerpująco omówionych na obecnym Zjeździe.

Wniosek Nr. 2. Zjazd uznając potrzebę umożliwienia istniejącym sposobom kształcenia zawodowego hutników wykazania się rezultatami, uważa za słuszne odłożenie ustalenia definitywnego programu szkolnego na pewien czas.

Wniosek Nr. 4. Uznając, że szkoły górnicze nie dadzą się umieścić w ogólnym schemacie organizacyjnym szkolnictwa technicznego, a sprawa nie jest jeszcze dostatecznie przedyskutowana i uzgodniona, Z azd uważa za słuczne odłożenie ustalenia definitywnego form i programu szkolnego na pewien czas.

Wniosek Nr. 5. Z uwagi na to, że celem szkolnictwa zawodowego jest nie tylko kształcić młodzież fachowo, ale ją także wychowywać, ogólno-polski Zjazd w sprawie szkół technicznych w Katowicach uważa, iż należy dążyć do tego, aby każda szkoła zawodowa, a przynajmniej każde gimnazjum i liceum miały swoich psychotechników szkolnych, których praca powinna iść nie tylko w kierunku psychodiagnostycznym, ale i psycho-terapeutycznym.

Wniosek Nr. 6. Przyznając, że sprawa wychowania dobrego technika, winna się rozpocząć od wyboru dobrego materiału uczniowskiego do szkół technicznych, Zjazd uważa za właściwe zwrócić się do Ministerstwa Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego z prośbą, aby nagromadzony materiał z badań nad selekcją kandydatów do szkół technicznych powierzył do opracowania specjalnie powołanej do tego celu Komisji, lub któremuś z zakładów psychotechnicznych w Polsce, celem opracowania bardziej racjonalnych i bardziej prognostycznych metod selekcji przy przyjmowaniu do szkół technicznych.

Wniosek Nr. 7. Wobec tego, że dotychczas istnieją, jako pozostałość zaborcza, różnorodne typy szkół budowlanych, ogólno-polski Zjazd zwraca się do władz szkolnych z apelem, by starały się przyśpieszyć ujednostajnienie szkolnictwa średniego budowlanego przez zniesienie istniejących wielu typów i utworzenie jednolitej szkoły budowlanej w całej Polsce.

Ujednostajnienie takie nie wykluczałoby małych odchyleń regionalnych w programach poszczególnych szkół.

Wniosek Nr. 8. Zjazd uprasza Sekcję Główną Techniczną, aby zajęła się sprawą wydawania podręczników technicznych.

Wniosek Nr. 9. Ponieważ od właściwego doboru i jakości sił nauczycielskich zależy przede wszystkim rozwój i spełnienie zadań szkoły zawodowo-technicznej, Zjazd wyraża przekonanie, że nauczycieli przedmiotów zawodowych należy wybierać z pośród inżynierów z dużym doświadczeniem praktycznym i dłuższą praktyką zawodową. Postulat ten obejmuje także instruktorów. Również należy zadbać o właściwy dobór nauczycieli przedmiotów pomocniczych.

Celem spełnienia tych warunków winno się tym siłom nauczycielskim zapewnić dostatecznie pomoce naukowe i od-

powiednie warunki materialne, co Zjazd szczególnie podkreśla.

Ponadto Zjazd uważa za konieczne podnieść, że inżynier nauczyciel winien pozostawać w stałym kontakcie z pracami praktycznymi swego zawodu, znajdując zrozumienie dla tego i poparcie u władz szkolnych i przemysłu.

Wniosek Nr. 10. Zjazd doceniając zasługi p. Inż. Stadtmüllera w dziedzinie słownictwa technicznego wyraża mu swoje uznanie za dotychczasową pracę.

Wniosek Nr. 11. Zjazd uznając pilną potrzebę ujednostajnienia słownictwa technicznego na terenie szkół zawodowych, zwraca się z prośbą do Akademii Nauk Technicznych i miarodajnych czynników o przyśpieszenie prac w tej dziedzinie.

Wniosek Nr. 12. Uważając, że szkoła powszechna może wywrzeć duży wpływ—z jednej strony na wybór przez ucznia odpowiedniego zawodu—z drugiej na zwiększenie napływu młodzieży do szkół zawodowych—należy uznać za wskazane, aby w programie ostatniego roku nauczania w szkołach powszechnych uwzględniona była zasada zaznajamiania się uczniów z zapotrzebowaniem fachowców w kraju, z warunkami pracy w poszczególnych zawodach i z warunkami wymaganych przez poszczególne zawody uzdolnień.

Wniosek Nr. 13. Uznając poradnictwo zawodowe i selekcję zawodową za jeden z ważniejszych czynników pomocniczych w racjonalnej gospodarce materiałem ludzkim, Zjazd zwraca się z prośbą do Władz Oświatowych i Przemysłowych, aby sprawę poradnictwa zawodowego i selekcji zawodowej przyjęły pod swoją szczególną opiekę, regulując te zagadnienia odpowiednimi przepisami, umożliwiającymi ich właściwy rozwój.

Wniosek Nr. 14. Zważywszy, że sprawom wychowania winna być poświęcona w szkole technicznej szczególniejsza uwaga, ponieważ absolwent tej szkoły wstępując bezpośrednio w życie praktyczne, powinien mieć ugruntowane świadomie pewne cechy charakteru i zasady praktyczne, zważywszy delej, że ograniczając się do wyrobienia w uczniu tylko cech cyw lno-obywatelskich, co również jest potrzebne, lecz niewystarczające, zubożamy go pod względem duchowym i czynimy go nieprzystosowanym do praktycznych zagadnień życiowych, a więc w skutku do samego zawodu, Zjazd uchwala, że cała sprawa wychowawcza w szkołach technicznych powinna na wszystkich polach być oparta na zasadach chrześcijańskich.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour.

Gustaw Tammann

W maju bieżącego roku Gustaw Tammann skończył 75 lat. Nie wielu jest ludzi, którzy położyli tak wielkie jak on zasługi w dziedzinie rozbudowy nauki o stanach stałym i ciekłym. Jeszcze mniej możemy naliczyć uczonych, którzy jak on w tak sędziwym wieku potrafią wydajnie pracować eksperymentalnie.

Parę tygodni temu jeden z moich uczni odwiedził Tammanna w jego pracowni w Getyndze i według słów jego Tammann jest wciąż przy pracy w swoim laboratorium.

Tammann urodził się w roku 1861, 28 maja w Estonii. Karjerę naukową rozpoczął w Dorpacie. Pierwsze jego prace poświęcone były pomiarom ciśnienia pary roztworów wodnych. Prace te jednak nie były jego właściwym terenem. Interesowały go raczej problemy stanu stałego, teoria szkliwa i stanu krystalicznego, oraz szybkość krystalizacji. W pracach swoich znanych powszechnie i zebranych w dwóch książkach a mianowicie *Kristallisieren und Schmelzen*, oraz *Innere Kräfte in Lösungen*, zebrał Tammann wyniki swoich doświadczeń i wyraził szereg poglądów na istotę stanu stałego—dając podstawy dziesiejszych poglądów na nieprzerwalności stanów. Tammann jeden z pierwszych zwrócił uwagę na wzajemne oddziaływanie rozpuszczalnika na substancje rozpuszczone. Stosując wysokie ciśnienie (10000 kg/cm^2) badał przeważnie zachowanie się rozpuszczalnika, a nie substancyj rozpuszczonych. Teorie jego nie cieszyły się zainteresowaniem w owych czasach, ponieważ chemia roztworów stała pod znakiem ciśnienia osmotycznego. Interesowano się znacznie więcej substancją rozpuszczoną, aniżeli rozpuszczalnikiem. Dopiero w obecnych czasach zaczynamy cenić wyniki jego prac.

Najintensywniejszy okres działalności naukowej zbiega się z powołaniem go na katedrę chemii fizycznej w Getyndze, osieroconą po odejściu Waltera Nernsta do Berlina (1903).

Okres ten nazwać można okresem metaloznawstwa. Uboga niwa chemii wzajemnych związków metali została przez niego i jego uczni całkowicie przeorana. Pracownia Tammanna w Getyndze ściągała do siebie nietylko młodych, ale i starszych wiekiem uczonych. W semestrze letnim można było spotkać w jego pracowni najwybitniejszych termochemików. Gościem i przyjacielem jego był niedawno zmarły Le Chatelier, który żywo interesował się wynikami prac szkoły getyngeńskiej. Niezwykle skromne było urządzenie, a brak aparatury, zastępowała niezwykła pomysłowość Tammanna i jego zdolności dydaktyczne.

W ciemnych, małych pokojach suterenowych (pracownią jego był przerobiony dom mieszkalny) umieszczone były t. zw. piece Tammanowskie prostej konstrukcji, w których można było osiągnąć 1500^0 bez wszelkiego trudu. Niepodobna tutaj streszczać ogromnej ilości znakomitych prac doktorskich, poświęconych metaloznawstwu i wykonanych w warunkach prymitywnych. Analiza termiczna stopów metali, wykonanych w jego pracowni, dała jak wiadomo ogromny materiał eksperymentalny, który później został przez Tammanna i jego uczni opracowany. Tammann przygotował pole do nowoczesnych badań nad zagadnieniami wzmocnienia struktury metali przez hartowanie i dodatki składników, również zagadnienie krystalizacji i rekrystalizacji zostało przez niego sprowadzone na właściwy tor, a podłoże tych zjawisk doskonale opisane. Zagadnienie kowalności, spawalności, ześlizgu—zostały przez Tammanna poruszone i opisane z niezwykłą precyzją.

W znanych swoich dziełach *Lehrbuch der Metallographie* oraz *Metallkunde* stworzył on podstawy tej nauki, opierając się na zasadach Gibbsa i Le Chatelliera. Umysł Tammanna nie zasklepiał się w wąskich ramach zagadnienia specjalnego. Zasięg jego myśli jest berdzo szeroki, o czym

świadczą prace: *O rozmieszczeniu pierwiastków i ich związków w skorupie ziemi*, *Zagadnienie powstawania meteorytów* itp. W pracach tych jest Tammann już nietylko fizykochemikiem, lecz badaczem istoty praw rządzących wszechświatem.

Przedwczesne jest wydawać sąd o całkowitej działalności Tammanna, ponieważ po ustąpieniu z katedry, to znaczy od roku 1930, ogłosił on nie mniej jak 50 prac. Biorąc pod uwagę, że tylko bardzo szczupła garstka współpracowników otacza dziś Tammanna, należy uznać, że wiek na wydajność jego pracy nie wpływa. Co się tyczy wartości naukowej jego ostatnich prac, to najlepszym jej dowodem jest fakt, że w roku 1929 dokonał Tammann doniosłego odkrycia: Gęstość szkła zależy od ciśnienia, pod którym ono ochładza się w obrębie przemiany. Doniosłości tego odkrycia nie możemy jeszcze całkowicie ocenić, ponieważ zjawisko zaobserwowane przez Tammanna jest niezwykle trudne do badania ze względów eksperymentalnych—świadczy ono jednak o niezmiernej wnikliwości badacza.

Pisząc te słowa pod wrażeniem wspomnień z czasów swojego pobytu w pracowni getyngeńskiej, mimo, że oddziela mnie dzisiaj od tego okresu przeszło 25 lat, żywo staje przede mną wysoka postać Tammanna o pięknej twarzy, wnikliwych oczach—spokojnych i smutnych. Punktualnie i codziennie o jednej i tej samej godzinie obchodził pracownie i interesował się każdym tematem wykonywanym w swej pracowni. Pozornie surowy i niezwykle wymagający, wywierał olbrzymi wpływ na pracujących. Dla początkujących był czasami zupełnie nie zrozumiały, wykraczając w swoich koncepcjach daleko po za granice przeciętnego umysłu.

Najlepszą ocenę jego duchowego oblicza daje jeden z najbliższych współpracowników, Georg Masing, pisząc o nim: „Jako badacz, Tammann jest naturą przedewszystkim intuicyjną. Wyczuwa problemy często tak osobliwe i nowe, że sprzeciwiają się w pierwszej chwili precyzyjnemu sformułowaniu. Bywało to źródłem zmartwień niejednego doktoranta, którego początkowa niepewność, tylko w części wyrównana została przez surową dyscyplinę pracowni. Jest to człowiek o wyjątkowej harmonii wewnętrznej. Każde słowo, każdy jego gest są zupełnie oryginalne. Jego mądrość życiowa zdolna spostrzec łączność zjawisk nawet bardzo odległych od siebie, wypełniona jest dobrotliwym humorem; promieniuje z niego gorące ludzkie uczucie, przyciągające każdego, kto z nim się styka".

Pisząc tych kilka słów w hołdzie, jestem głęboko przekonany, że wszyscy żyjący uczniowie Tammanna żywią dla niego najwyższą cześć i uznanie, nietylko dla uczonego, lecz i dla człowieka.

Oby żył jeszcze jak najdłuższe lata i cieszył się jak najlepszym zdrowiem!

Konstanty Hrynakowski.

Poznań, w październiku 1936.

Ze Związku Chemików Polskich.

Dnia 29 października b. r. odbyło się kolejne posiedzenie Zarządu Głównego Związku Chemików Polskich poświęcone głównie rozpatrzeniu możliwości zatrudnienia kolegów pozostających bez pracy.

Dnia 27 października b. r. odbyło się zebranie naukowe Oddziału Warszawskiego Z. Ch. P., na którym kol. K. Borodziński wygłosił odczyt pod tytułem *„Farby i lakiery"*.

Dnia 4 listopada b. r. odbyło się Nadzwyczajne Walne Zebranie Oddziału Lwowskiego Związku Chemików Polskich. Nowy Zarząd Związku został wybrany w składzie: kol. Romuald Klimek—prezes, kol. Józefa Jankiewicz-Wąsowska—wiceprezes, kol. Zdzisław Kopniak—sekretarz, kol. Adam Krynicki—skarbnik i kol. kol. Stanisław Prebendowski i Jerzy Włodyga—Członkowie Zarządu.

Dotychczasowy Prezes Oddziału Lwowskiego kol. M. Westwalewicz, ustąpił z zajmowanego stanowiska, wskutek przeniesienia się na stałe do Warszawy.

Lokal Oddziału Lwowskiego mieści się przy ul. Długosza Nr. 6, I p.

Dnia 4 listopada b. r. odbyło się zebranie naukowe Oddziału Lwowskiego Z. Ch. P., na którym kol. Henryk Ruebenbauer wygłosił odczyt pod tytułem *Witamin C w naszych jarzynah i owocach.*

Dnia 5 listopada b. r. odbyło się zebranie naukowe Oddziału Poznańskiego Z. Ch, P. na którym kol. Józef Osipiak wygłosił referat pod tytułem *O fałszowaniu niektórych środków spożywczych.*

Mgr K. Sporzyńska i Dr A. Morawiecki zdali sprawę ze stanu bezrobocia wśród chemików, które to sprawozdanie poniżej przytaczamy.

Stan bezrobocia wśród chemików.

I-sze sprawozdanie miesięczne obejmujące październik, według materiałów posiadanych przez Społeczne Biuro Pośrednictwa Pracy przy Związku Chemików Polskich działające jako Ekspozytura Funduszu Pracy. Stan na 1 listopada 1936 r.

Na dzień 1 listopada b. r. w Społecznym Biurze Pośrednictwa Pracy przy Z. Ch. P. działającym jako Ekspozytura Funduszu Pracy, zarejestrowanych było 73 chemików z wyższym wykształceniem. Z tego 61 chemików nie posiadało wogóle żadnego zajęcia, 12 chemików zajmowało stanowiska nie w swoim zawodzie. W powyższej liczbie było 18 chemików z uniwersyteckim wykształceniem (doktór lub magister), 42 chemików z politechnicznym wykształceniem (inżynier), 3 chemików posiadających wykształcenie uniwersyteckie i politechniczne (doktór-inżynier), oraz 10 chemików nie posiadających dyplomów.

Na 73 chemików było 21 niewiast i 52 mężczyzn. Do Związku Chemików Polskich należało osób 9, w tym 6 z wykształceniem politechnicznym. Pozostali należeli do innych organizacyj (głównie Związek Inżynierów Chemików R. P.) lub byli niestowarzyszeni. Wszyscy zarejestrowani są obywatelami Państwa Polskiego; 19 z nich jest wyznania mojżeszowego, 3 wyznania ewangielickiego, 13 wyznanie nie jest znane, pozostali w liczbie 38 są wyznania rzymsko-katolickiego. Pod względem wieku 48 chemików nie przekroczyło 30 roku życia, 10 miało 30—35 lat, 3 miało 35—40, 3 miało 40—50 lat i 9 miało powyżej 50 lat (w tym 4 powyżej 60).

Zarejestrowani podali następujące specjalności: przemysł organiczny 9, synteza organiczna 1, chemia fizyczna 4, chemia nieorganiczna 2, chemia analityczna 5, barwniki i kolorystyka 5, cukrownictwo 4, przemysł tłuszczowy 2, przemysł fermentacyjny 4, elektrochemia 2, korozja metali i metalurgia 3, garbarstwo 1, włókno sztuczne 2, chemia fizjologiczna 2, perfumeria i kosmetyka 3, produkty spożywcze 3, technologia węglowodanów 1, ceramika 2 i bakteriologia 1; 17 chemików nie podało specjalności.

Z terenu Warszawy poszukuje posad 35 chemików.

Zarejestrowani rzadko warunkują przyjęcie posady od pracy w swej specjalności lub też zastrzegają sobie miejsce

pracy. Zwykle zgadzają się na przyjęcie pracy gdziekolwiekbądź i jakiejkolwiekbądź.

Danym powyższym daleko do tego by odzwierciadlały istotne nasilenie bezrobocia wśród chemików. W istocie jest ono daleko większe. Uwagi niniejsze mogą być traktowane jedynie jako przyczynek do naświetlenia tej sprawy.

Monografia o Tomaszowskiej Fabryce Sztucznego Jedwabiu. Z racji 25-lecia swego istnienia Spółka Akcyjna Tomaszwowskiej Fabryki Sztucznego Jedwabiu wydała monogafię o dziejech i stanie przedsiębiorstwa, której piękna luksusowa szata i fachowe opracowanie jaknajlepiej świadczy o samopoczuciu i świadomości roli społecznej tego ambitnego środowiska. Chroniona tomofanem oprawa w cały jedwab sztuczny ze złoceniami daje odpowiednią ramę tekstu, którego artystyczny układ graficzny jest bogato zdobiony wielobarwnymi ilustracjami foto-osfetowymi, kompozycji Tadeusza Gronowskiego.

Na wstępie widzimy portrety hr. H. Chardonneta, twórcy sztucznego jedwabiu i jego współpracownika inż. Feliksa Wiślickiego, obecnego dyrektora fabryki i wczytujemy się w emocjonujące dzieje powstania przemysłu sztucznego jedwabiu metodą kolodionową, założenia i początków rozwoju fabryki Tomaszowskiej, jej losów czasu wojny i rozwoju w okresie powojennym, szczególnie też włączenia metody wiskozowej. Następny rozdział uświadamia nam światową rolę przemysłu jedwabiu sztucznego. Rozdział „Nowe działy produkcji" poświęcony jest takim przedmiotom jak tomofan, włókna cięte, siarczek węgla. Dalszy rozdział poświęcony jest pracownikom i opiece, jaką otacza ich przedsiębiorstwo. Ostatni wreszcie rozdział przynosi niektóre dane statystyczne z rozwoju fabryki.

Nowe prace z dziedziny solnictwa potasowego.

W związku z zagadnieniem produkcji siarczanu potasu odbywają się obecnie w kopalni stebnickiej firmy *TESP* intensywne próby, na skalę techniczną, nad redukcją langbeinitu. Według zamierzeń firmy *TESP*, przez redukcję langbeinitu otrzymywać się bedzie siarczan potasu o wysokim stopniu czystości, tlenek magnezu oraz siarkę. Ta ostatnia powstaje tak przy samym procesie redukcji langbeinitu, jak i przy dalszej redukcji gazów, które składają się z SO_2 i CO_2. Kwestja przydatności metanu, jako środka redukcyjnego, zamiast węgla stałego odgrywa znaczną rolę w tych badaniach.

Równolegle do tych prób odbywają się w Zakładzie Technologji Przemysłu Solnego Politechniki Lwowskiej badania tej redukcji w skali laboratoryjnej. Między innymi zostało stwierdzone znaczenie reakcji $K_2SO_4 + S_2 \rightleftarrows K_2S + 2SO_2$, która zachodzi podczas redukcji samego lengbeinitu. Reakcja ta posiadać będzie także wpływ i na techniczne przeprowadzenie redukcji. Ciekawym może się okazać opracowany w Zakładzie sposób otrzymywania saletry potasowej z produktów redukcji lengbeinitu, które składają się z K_2SO_4 i MgO. Mieszanina tych ciał zadana odpowiednio rozcieńczonym kwasem azotowym wydziela przy oziębieniu czysty azotan potasu. Ługi macierzyste po odparowaniu wydzielają nadmiar siarczanów, w postaci kalimagnezji, tak że powstaje ług nasycony w przeważnej mierze azotanem magnezu. Ług ten reaguje znowu z mieszaniną K_2SO_4 i MgO. MgO pozostaje jako osadnierozpuszczalny, K_2SO_4 zaś znowu reaguje z azotanem magnezu i daje azotan potasu. Ponieważ układ $Mg(NO_3)_2 + K_2SO_4 \rightleftarrows MgSO_4 + 2KNO_3$ został szczegółowo opracowany, przeprowadzenie powyższych reakcyj nie jest trudne. Reakcja tworzenia się KNO_3 odbywać się będzie także przy działaniu tlenków azotu na MgO i K_2SO_4. Przedmiotem dalszych badań będzie także reakcja pomiędzy kwasem fosforowym a mieszaniną siarczanu potasu i tlenku magnezu. Zachodzi możliwość otrzymywania kwaśnego fosforanu potasowego. Rzecz ta nie została jeszcze należycie zbadana. W każdym razie widać, że redukcja langbeinitu może dać nietylko produkty przemysłowe, lecz i cenne bardzo nawozy mieszane. Odnośne publikacje ukażą się w ciągu przyszłego roku.

W dalszych planach badań znajduje się przeróbka surowców mieszanych t. j. soli twardej stebnickiej.

Dr. D. L.

Projekt nowych norm właściwości produktów naftowych ukazał się w Nr. 19 i 20 „*Przemysłu Naftowego*". Sekretarjat Komisji Przetworów Naftowych zwraca uwagę zainteresowanym na powyższy projekt i uprasza o przysyłanie ewentualnych uwag do sekretarza Komisji. (Adres: inż. W. J. Piotrowski w Drohobyczu, rafinerja *Galicja*) do dnia 1 stycznia 1937 r.

Bezpieczne naboje do rozsadzania złoży węglowych, zaopatrzone w otoczkę z dwuwęglanu. Przy rozsadzaniu złoży węglowych, szczególnie gdy otwory wiercone na naboje mają szczeliny, istnieje poważnie niebezpieczeństwo wybuchu t. zw. gazów kopalnianych. Aby to niebezpieczeństwo zmniejszyć stosują pewne kopalnie w Belgii już od dziesięciu lat naboje otoczone lub pokryte warstwą sypkiego dwuwęglanu sodu, który każdy płomień powstający przy wybuchu natychmiast gasi. Waga naboju skutkiem tego dodatku wzrasta o jakie 30—40%; zarazem naboje wymagają oględniejszego obchodzenia się z nimi, ponieważ każde nadarcie papierowej powłoki powoduje wysypanie się dwuwęglanu. Za to w czasie 10 lat stosowania tych naboi nie zanotowano żadnego dalszego wybuchu gazów kopalnianych.

Wykwalifikowani biuraliści warsztatowi.

Instytut Oświaty Pracowniczej wykształcił na zorganizowanym przez siebie Kursie Biurowości Warsztatowej kilkudziesięciu uzdolnionych i wszechstronnie wykwalifikowanych biuralistów warsztatowych, jak: sekretarzy, pisarzy, asystentów administracyjnych, pomocników administracyjnych, i wogóle—pracowników w zakresie gospodarki warsztatowej.

Pracownicy ci, mający odpowiednie wykształcenie ogólne i praktykę, i ukończywszy z chlubnym wynikiem wymieniony kurs poszukują zajęć w przedsiębiorstwach przemysłowych, a wysiłki ich w tym kierunku gorąco popiera Insytut Oświaty Pracowniczej. Przedsiębiorstwa, zatrudniając ich, posiądą personel godny zaufania, chętny do pracy i oddany interesom zakładów pracy.

Łaskawe zgłoszenia należy kierować do Instytutu Oświaty Pracowniczej, Warszawa, Marszałkowska 129 m. 3.